

Nanoskalige 3d-Übergangsmetallboride: Synthese und Charakterisierung



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Sebastian Peter Josef Klemenz, M.Sc.
aus Offenbach am Main

Referentin: Frau Prof. Dr. B. Albert
Koreferent: Herr Prof. Dr. H. Vogel
Tag der Einreichung: 01. Juni 2017
Tag der Disputation: 10. August 2017

Darmstadt 2017
D17

The woods are lovely, dark and deep,
but I have promises to keep,
and miles to go before I sleep,
and miles to go before I sleep.

"Stopping by Woods on a Snowy Evening"
- Robert Lee Frost -

Diese Arbeit entstand im Zeitraum vom November 2012 bis Dezember 2016 im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. B. Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits auf Tagungen vorgestellt:

S. Klemenz, A.-M. Zieschang, B. Albert

„Neuer Syntheseweg zu magnetischen Mischkristallen der Zusammensetzung $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ “

Poster, 7. Darmstädter Energiekonferenz, Darmstadt, 2/2015.

S. Klemenz, B. Albert

„New boride nanoparticles by borohydride reduction synthesis“

Poster, GDCh Wissenschaftsforum, Dresden, 9/2015.

S. Klemenz, A.-M. Zieschang, S. Dolique, B. Albert

„Bottom-up synthesis of nanoscale precipitates: Mn, MnBi, α -MnB, CrB_2 , $(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$, Fe_3N and $\text{Co}(\text{Sm})$ particles and their characterization“

Poster, REPM, Darmstadt, 5/2016.

„Nanoskalige Übergangsmetallboride“

Vortrag, Hirschegg-Seminar Festkörper, Hirschegg, 5/2016.

1. EINLEITUNG	1
2. ALLGEMEINER TEIL	3
2.1. Präparative Methoden	3
2.1.1. Arbeiten unter kontrollierter Atmosphäre	3
2.1.2. Nanopartikel-Synthese in Lösungsmitteln	3
2.1.3. Trocknung von organischen Lösungsmitteln und Reaktanden	4
2.1.4. Chemischer Gasphasentransport	4
2.2. Charakterisierungsmethoden	5
2.2.1. Röntgendiffraktometrie	5
2.2.1.1. Grundlagen der Beugung an Kristallgittern	5
2.2.1.2. Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen und Pulvern	6
2.2.2. Elektronenmikroskopie	9
2.2.2.1. Transmissionselektronenmikroskopie	9
2.2.2.2. Rasterelektronenmikroskopie	11
2.2.3. Spektroskopische Methoden	12
2.2.3.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie	12
2.2.3.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie	13
2.2.4. Messung magnetischer Eigenschaften	13
2.2.4.1. Kooperativer Magnetismus	13
2.2.4.2. Magnetische Anisotropie	16
2.2.4.3. Magnetismus von Nanopartikeln	17
2.2.4.4. Magnetometer mit vibrierender Probe	19
2.2.4.5. Supraleitende Quanteninterferenzeinheit	19
2.2.5. Thermische Analysen	20
2.2.6. Messung elektrokatalytischer Eigenschaften	20
3. SPEZIELLER TEIL	22
3.1. Stand der Literatur	22
3.1.1. Strukturen binärer, metallreicher 3d-Übergangsmetallboride	22
3.1.1.1. Strukturübersicht	22
3.1.1.2. 3d-Übergangsmetallboride mit Boratomschichten	23
3.1.1.3. 3d-Übergangsmetallboride mit Boratombändern und -ketten	23
3.1.1.4. 3d-Übergangsmetallboride mit isolierten Boratomen	26
3.1.2. Magnetische Eigenschaften ausgewählter 3d-Übergangsmetallboride	29
3.1.2.1. Diboride: TiB ₂ , VB ₂ und CrB ₂	29
3.1.2.2. Monoboride: MnB, FeB und CoB	30
3.1.2.3. Dimetallboride und Eisenborsilicid: Fe ₂ B, Co ₂ B, Ni ₂ B und Fe ₅ SiB ₂	30
3.1.3. Tetrahydridoborate als Vorläuferverbindungen für 3d-Übergangsmetallboride	31
3.1.3.1. Verwendung von Tetrahydridoboraten als Reduktionsmittel	31
3.1.3.2. Reduktion von Fe ^{2+/3+} , Co ²⁺ und Ni ²⁺ mit Tetrahydridoboraten in Wasser	32
3.1.4. Bottom-up-Synthesen von nanoskaligen 3d-Übergangsmetallboriden	35
3.1.4.1. Synthese von Nanopartikeln der Diboride TiB ₂ , VB ₂ und CrB ₂	35
3.1.4.2. Synthese von Nanopartikeln der Monoboride MnB, FeB und CoB	37
3.1.4.3. Synthese von Nanopartikeln von Ni ₃ B in nichtwässrigen Lösungsmitteln	39

3.2. Synthese und Charakterisierung nanoskaliger 3d-Übergangsmetallboride	39
3.2.1. Diboride: CrB_2 , TiB_2 und VB_2	39
3.2.1.1. Synthese von Diborid-Nanopartikeln aus Lösungsmitteln	39
3.2.1.2. Charakterisierung von CrB_2 : Struktur und Magnetismus	40
3.2.1.3. Titan- und Vanadiumdiborid, TiB_2 und VB_2	48
3.2.1.4. Schlussfolgerungen	49
3.2.2. Monoboride: MnB , FeB und CoB	50
3.2.2.1. Synthese von Monoborid-Nanopartikeln aus Lösungsmitteln	50
3.2.2.2. Charakterisierung von MnB : Struktur und Magnetismus	50
3.2.2.3. Eisen- und Cobaltmonoborid, FeB und CoB	59
3.2.2.4. Schlussfolgerungen	61
3.2.3. Exkurs: Nanoskalige Nickelboride	62
3.3. Synthese und Charakterisierung ternärer Boride	66
3.3.1. Synthese nanoskaliger Boride $(\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y)_2\text{B}$ aus Wasser	66
3.3.2. Kristallzucht von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$	66
3.3.3. Charakterisierung nanoskaliger Boride $(\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y)_2\text{B}$	66
3.3.3.1. Nanoskalige ternäre Boride $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$	66
3.3.3.2. Elektrochemische Wasserspaltung an $(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$	70
3.3.3.3. Einkristalle von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$	72
3.3.3.4. Magnetische Charakterisierung eines $(\text{Co}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})_2\text{B}$ -Einkristalls	75
3.3.3.5. Nanoskalige ternäre Boride $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{B}$	76
3.3.4. Schlussfolgerungen	79
4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	81
5. LITERATURVERZEICHNIS	83
ANHANG	I
Rietveld-Anpassung der Diffraktogramme von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Nanopartikeln	I
Rietveld-Anpassung der Diffraktogramme von $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{B}$ -Nanopartikeln	XII
Rietveld-Anpassung der Diffraktogramme der verriboenen $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Kristalle	XXII

Abkürzungsverzeichnis

a, b, c	Gitterparameter	M_R	Remanenz
α, β, γ			
B	Besetzungsfaktor	M_S	Sättigungsmagnetisierung
c	Lichtgeschwindigkeit	n	ganze Zahl
C	Curie-Konstante	PPMS	<i>physical property measurement system</i>
CCD	<i>charge-coupled device</i>	p-V_TCHZ	Thomson-Cox-Hastings pseudo-Voigt
d	Abstand/Partikeldurchmesser	R	Gütwert
DF	Dunkelfeld	r	Radius
Diglyme	Diethylenglykoldimethylether	REM	Rasterelektronenmikroskopie
dme	1,2-Dimethyloxan	RHE	Reversible Wasserstoffelektrode
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>	RKKY	Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida
E	Energie	SAED	<i>selected area electron diffraction</i>
e	Elementarladung	SDD	Siliciumdrift-detektor
$E_{\text{anis.}}$	Anisotropieenergie	SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i>
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	STEM	<i>scanning transmission electron microscopy</i>
et al.	und andere	T	Temperatur
EXAFS	<i>extended X-ray absorption fine structure</i>	T_C	Curie-Temperatur
F	Strukturfaktor	TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
fcc	kubisch flächenzentriert	TG	Thermogravimetrie
Fa.	Firma	T_N	Néel-Temperatur
GOF	<i>goodness of fit</i>	U_{iso}	isotroper, atomarer Auslenkungsparameter
H	Magnetische Feldstärke	V	Volumen
h,k,l	Miller-Indizes	VSM	<i>vibrating sample magnetometer</i>
HAADF	<i>high-angle annular dark field</i>	x, y, z	Atomkoordinaten
HB _{2θ}	Halbwertsbreite	XANES	<i>X-ray absorption near-edge structure spectroscopy</i>
H _C	Koerzitivfeldstärke	XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
H _F	Hellfeld	z.B.	zum Beispiel
I	Intensität	α	Öffnungswinkel
K	Scherrer-Faktor	θ	Beugungswinkel
K_i	Anisotropiekonstante	Θ	(Curie-)Weiss-Konstante
L	Probenausdehnung	λ	Wellenlänge
m	Masse	χ	Magnetische Suszeptibilität
M	Magnetisierung		

1. Einleitung

Boride stellen eine nicht nur strukturell, sondern auch physikochemisch interessante Klasse von Verbindungen dar.^[1] Insbesondere Vertreter der Übergangsmetallboride zeigen Charakteristika wie hohe Härten und Schmelzpunkte, Supraleitfähigkeit, katalytische Aktivität oder auch interessante magnetische Eigenschaften, manchmal auch Kombinationen dieser spannenden Eigenschaften, und sind somit auch als potentielle Materialien interessant.^[2-4] Solche Metallboride lassen sich durch direkte Synthese aus den Elementen und durch Reduktion geeigneter Vorläuferverbindungen in Lösungsmitteln oder Salzschnmelzen erhalten. Für die klassischen Hochtemperatur-Synthesemethoden ist ein großer Energiebedarf typisch. Synthesetemperaturen von über 1000 °C sind notwendig, um Boride festkörperchemisch herzustellen. Unter diesen Bedingungen erhält man meist keine nanostrukturierten Materialien oder metastabilen Modifikationen.

In dieser Arbeit sollten Synthesewege zu nanoskaligen Boriden mit interessanten strukturellen, magnetischen oder katalytischen Eigenschaften entwickelt werden. Materialien, in denen Aggregate eine Ausdehnung von unter 100 nm in mindestens einer Dimension haben, werden als Nanomaterialien bezeichnet. Mitunter unterscheiden sich ihre elektronischen, optischen und magnetischen Eigenschaften deutlich von denen der entsprechenden Volumenproben.^[5-7] Viele der als Nanomaterialien zunächst synthetisierten und untersuchten Stoffklassen waren den Oxiden oder Edelmetallen zuzurechnen; jedoch wurden in den letzten Jahrzehnten die Syntheserouten auch auf andere Substanzklassen wie unedle Metalle, Nitride, Carbide und Phosphide sowie Boride ausgeweitet.^[3] Zwei grundlegend verschiedene Syntheseansätze können für Nanomaterialien unterschieden werden. Bei den sogenannten „top-down“-Synthesen wird Volumenmaterial durch Mechanochemie nanostrukturiert. Dieser Ansatz ist bei Boriden wegen ihrer hohen Härte und Temperaturbeständigkeit besonders energie- und verschleißintensiv. Der „bottom-up“-Ansatz umfasst alle Synthesemethoden, mit denen Nanomaterialien aus Atomen, Ionen, Molekülen oder Clustern erzeugt werden. Darunter fallen auch in Lösungsmitteln durchgeführte („nasschemische“) Präzipitationen, wie die in dieser Arbeit beschriebenen Boridsynthesen aus reaktiven Vorläuferverbindungen wie Boranen oder Tetrahydridboraten.^[3]

Im Mittelpunkt der vorgelegten Arbeit stehen die Boride der 3d-Übergangsmetalle. Diese Boride stellen für viele Anwendungen interessante Materialien dar.^[8] Boride von Titan, Vanadium und Chrom können als hochschmelzende Hartstoffe verwendet werden.^[4] Boride von Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel zeigen zum Teil interessante magnetische und elektronische Eigenschaften und könnten als Materialien für die Magnetokalorik,^[9] für Permanentmagnete^[4] oder als Katalysatoren^[10,11] Verwendung finden. Die Eigenschaften können im Idealfall durch Variation der Zusammensetzung und Struktur beeinflusst werden, zum Beispiel durch Dotierung binärer Metallverbindungen mit weiteren Metallen oder durch Herstellung fester Lösungen zweier isotyp kristallisierender binären Boride. Die metallreichen 3d-Übergangsmetallboride weisen außerdem eine besonders große Strukturvielfalt auf.

Nanoskalige Boride mit verschiedener Zusammensetzung^[12] und Struktur^[13] und sogar metastabile Boride^[14] können bei geeigneter Wahl der Synthesebedingungen als Produkte in Lösung erhalten werden. Dadurch erhält man auch Phasen, die durch konventionelle Hochtemperatursynthesen unter Umständen nicht zugänglich wären. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit neue und optimierte Syntheserouten zu den Boriden der 3d-

Übergangsmetalle Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel entwickelt. Für Scandium, Kupfer und Zink war unter den gewählten Synthesebedingungen keine Bildung von Boriden zu erwarten, weshalb diese Metalle nicht umgesetzt wurden.

Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse basieren auf früheren Dissertationen, in denen nanoskaliges FeB^[13,15] und Ni₃B beschrieben wurde.^[12,16] Unter Verwendung von Alkalimetalltetrahydridoboraten wurden die zuvor für FeB und Ni₃B erprobten Synthesemethoden weiterentwickelt: Zum einen wurde die von Rades et al.^[13,15] für α -FeB beschriebene Route in nicht-wässrigen Lösungsmitteln erstmals erfolgreich zur Synthese von TiB₂, VB₂, CrB₂, α' -MnB, CoB und Ni₃B eingesetzt; Zum anderen wurde die von Kapfenberger et al.^[12,16] für Ni₃B beschriebene Synthesemethode in Wasser auf ihre Anwendung zur Synthese von ternären Boriden in den Systemen Co-Fe-B und Co-Ni-B untersucht.

Ziel der Arbeit war es, nanoskalige Boride der 3d-Übergangsmetalle erstmals durch eine breit einsetzbare, zu reproduzierbaren Ergebnissen führende, einfache „bottom up“-Synthesemethode zu erzeugen, sie bezüglich ihrer Kristall- und Mikrostrukturen zu analysieren und an ausgewählten Proben magnetische und andere (z.B. katalytische) Eigenschaften zu untersuchen. Die metallreichen Boride TiB₂, VB₂, CrB₂, MnB, FeB, CoB und Ni₃B konnten erhalten werden und wurden u.a. mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Elektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenspektroskopie und Differenzkalorimetrie charakterisiert. Zusätzlich wurden CrB₂ und MnB auch bezüglich ihres Magnetismus analysiert, und (Co/Fe)₂B wurde als Katalysator für die Wasserspaltung erprobt. Die interessanten Beobachtungen, die hierzu gemacht wurden, werden im Speziellen Teil dieser Arbeit beschrieben. Weitere Untersuchungen, so zum Beispiel solche an eisenhaltigen Präzipitaten, die für die Katalyse in der Fischer-Tropsch-Synthese erprobt wurden, erwiesen sich leider nicht als erfolgreich.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Präparative Methoden

2.1.1. Arbeiten unter kontrollierter Atmosphäre

Substanzen können unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit in Schlenk-Apparaturen^[17] gehandhabt werden. Schlenk-Anlagen bestehen aus zwei unabhängigen Teilen. Der Vakuumteil ist ein Glasrohr, welches an eine Pumpe angeschlossen ist. Als Pumpe werden entweder Drehschieberpumpen oder Membranpumpen verwendet, mit denen Drücke von 10^{-3} mbar erreicht werden können. Zwischen Pumpe und Anlage wird zum Schutz der Pumpe vor Lösungsmitteldämpfen eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle installiert. Der Schutzgasteil der Anlage besteht aus einem Glasrohr, welches an eine Schutzgasquelle angeschlossen ist. Das Schutzgas (Argon 5.0) wird über Trockentürme (Füllung: Orange-Gel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb und Phosphorpentoxid) und einen Titanofen (Titanschwamm, 700 °C) von Restfeuchte und Restsauerstoff befreit. Um den Druck kontrollieren zu können, ist die Anlage an ein Überdruckventil angeschlossen. Die zwei Teile sind über Zweiwegehähne verbunden. Gearbeitet wird in Glasgefäßen, welche mit der Anlage verbunden werden. Die Glasgeräte werden vor Gebrauch mehrfach unter Vakuum erhitzt, um die Glaswände von Feuchtigkeit zu befreien. Lösungsmittel können über die Anlage mittels Einleiten von Schutzgas von Sauerstoff befreit werden. Für die Zugabe von kleinen Mengen an Flüssigkeiten wurden Spritzen und Septen verwendet, während Feststoffe und große Flüssigkeitsmengen im Gegenstrom gehandhabt wurden. Mit lösungsmittelfreien Proben wurde außerdem in Handschuhkästen (Fa. M. BRAUN Inertgas-Systeme GmbH, Garching) unter kontrollierter Inertgasatmosphäre (Argon 5.0) gearbeitet. Die Atmosphäre wird über eine Umwälzung in einer Regenerationseinheit von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsresten befreit. Feuchtigkeit wird mittels Molekularsieb entfernt, während Sauerstoffspuren an erhitztem Kupfer umgesetzt werden.^[17]

2.1.2. Nanopartikel-Synthese in Lösungsmitteln

Die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen von Nanopartikeln wurden unter Schutzgas (Argon 5.0) durchgeführt (siehe Kapitel 2.1.1). Für die Synthese von binären Boriden in Diethylenglykoldibutylether wurden das entgaste Lösungsmittel und die Reaktanden trocken eingesetzt. Die Trocknung verlief wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, sofern die Verbindungen nicht bereits trocken vorlagen. Die Reaktionen wurden in einem Dreihalsrundkolben mit Magnetrührstab, Rückflusskühler und Heizhaube durchgeführt. Der Dreihalskolben war über einen Hals mit der Schutzgasanlage verbunden. Während der Reaktion wurde dieser Hahn geschlossen. Zum Druckausgleich wurde ein mit Silikonöl gefülltes Überdruckventil auf dem Rückflusskühler installiert. Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgefäß mit Argon geflutet und im Gegenstrom in einen Schutzgasfiltertiegel überführt. Die Reaktionsmischung wurde hierin unter Schutzgas filtriert und mit trockenen, entgasten Waschflüssigkeiten gewaschen.

Für die Synthese von ternären Nanopartikeln in Wasser wurde der Aufbau modifiziert. Von der Trocknung der Reaktanden wurde abgesehen. Da die Reaktionen bei Raumtemperatur ablaufen, sind Heizhaube und Rückflusskühler nicht von Nöten. Destilliertes Wasser wurde vor Gebrauch trotzdem entgast, um eine sauerstofffreie Atmosphäre gewährleisten zu können.

2.1.3. Trocknung von organischen Lösungsmitteln und Reaktanden

Die organischen Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet. Aceton wurde über Molekularsieb 3 Å getrocknet und gelagert. Diethylenglykoldibutylether wurde mit Natrium unter Rückfluss getrocknet und vor dem Gebrauch unter statischem Vakuum destilliert.

Um wasserfreies CoCl_2 zu erhalten, wurde Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat unter Vakuum bei 100 °C getrocknet. Vor Gebrauch wurde wasserfreies MnCl_2 ebenfalls unter Vakuum bei 150 °C getrocknet. Im Arbeitskreis vorhandenes, mittels Thionylchlorid getrocknetes NiCl_2 wurde direkt verwendet.

2.1.4. Chemischer Gasphasentransport

Substanzen können durch Reaktion mit einem gasförmigen Transportmittel im Temperaturgradienten transportiert werden.^[18] Die Transportrichtung ist von der Reaktionsenthalpie der Bildungsreaktion des Gasphasenkomplexes abhängig, wobei exotherme Reaktionen zum Transport zur warmen Seite und endotherme Reaktionen zur kalten Seite führen. Der Gasphasenkomplex steht im Gleichgewicht mit den Festphasen der Quellen- und Senkenseite. Typische Transportmittel sind Halogene oder Halogenwasserstoffe. Die chemische Zusammensetzung der Quellen- und Senkenkörper muss nicht identisch sein. An der Senkenseite kann durch reaktiven Transport eine neue Phase gebildet werden.^[19]

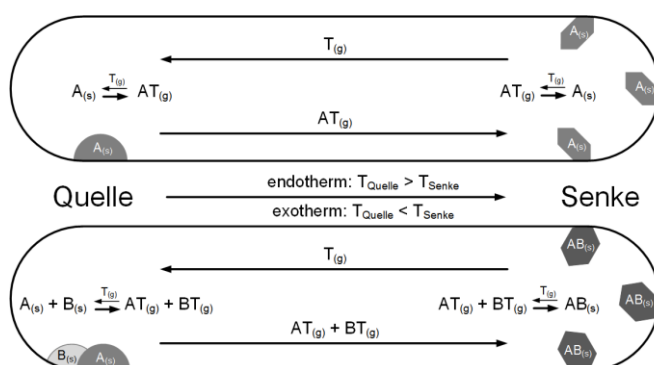


Abbildung 1: Schematische Darstellung des chemischen Transports der Verbindung A mit dem Transportmittel T (oben) sowie reaktiver Transport der Verbindungen A und B mit dem Transportmittel T unter Bildung der Verbindung AB (unten).

Chemischer Transport wird sowohl zur Reinigung von Substanzen (z. B.: van-Arkel-de-Boer-Verfahren^[20]) als auch zur Zucht von Einkristallen neuer Verbindungen (z.B.: Mangantraborid^[21], TaAs^[22]) verwendet. Gasphasentransportreaktionen lassen sich im Labor in evakuierten Kieselglasampullen durchführen. Die verwendeten Rohröfen sind Zweizonenöfen, deren Seiten unabhängig geheizt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit (siehe Kapitel 3.3.2) wurde der reaktive Transport zur Synthese von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Einkristallen genutzt. Da keine Zweizonenöfen zur Verfügung standen, wurde der Temperaturgradient in Einzonentröhenöfen mit Kanthaldrahtwicklung verwendet.

2.2. Charakterisierungsmethoden

2.2.1. Röntgendiffraktometrie

2.2.1.1. Grundlagen der Beugung an Kristallgittern

Kristalline Festkörper bestehen aus periodisch angeordneten Struktureinheiten und können mit Hilfe von Elementarzellen beschrieben werden. Um die Kristallstruktur vollständig zu beschreiben, bedarf es der Kenntnis der Gitterparameter, des Kristallsystems, der Raumgruppe und der Atompositionen. Diese Informationen können durch Beugungsexperimente erhalten werden, wobei die Lage der Reflexe im Beugungsbild durch die Elementarzelle und die Intensitätsverteilung durch die Art und Lage der Atome bestimmt wird.

Grundlage der Diffraktometrie ist Interferenz, die bei der Beugung von Strahlung mit passender Wellenlänge an Gittern auftritt. Hierzu bedarf es einer Wellenlänge, welche in der Größenordnung der Gitterabstände liegt. Röntgenstrahlung mit passender Wellenlänge wird mittels beschleunigter Elektronen erzeugt. Neben Röntgenstrahlung können auch Elektronen (Kapitel 2.2.2.1) und Neutronen verwendet werden.

Nach der Entdeckung der Röntgenstrahlung durch W. C. Röntgen (Nobelpreis für Physik 1901) im Jahr 1895^[23] wurde die mögliche Nutzung dieser zur Kristallstrukturbestimmung von M. von Laue (Nobelpreis für Physik 1914) postuliert.^[24,25] Die Beugung von Röntgenstrahlung an einem Einkristall konnte 1912 von W. Friedrich und P. Knipping durch das erste erfolgreiche Beugungsexperiment bewiesen werden.^[26,27] Das Experiment legte den Grundstein für die Röntgendiffraktometrie, welche schnell breite Anwendung fand.

Eine anschauliche Interpretation der Beugungsexperimente wurde von W. L. Bragg (Nobelpreis für Physik 1915 mit W. H. Bragg) formuliert.^[28] Beugung wurde basierend auf dem Huygens'schen Prinzip als Teilreflexion der einfallenden Strahlung an Kristallebenen beschrieben. Die Reflexion an parallel liegenden Kristallebenen (einer Kristallebenenschar) führt zu einem Gangunterschied und damit Interferenz der ausfallenden Strahlen (Abbildung 2).

Der Gangunterschied ist durch den Einfallswinkel θ und den Netzebenenabstand d der Netzebenenenschar bestimmt. Die Netzebenen werden nach Miller^[29] mit den Indizes h , k und l benannt. Da Beugung eine elastische Streuung darstellt, besitzen die ausfallenden Strahlen dieselbe Wellenlänge λ wie die einfallende Strahlung. Die Bragg-Gleichung

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

beschreibt die Bedingung für konstruktive Interferenz.^[28] Wenn der Gangunterschied kein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge ist, kommt es zu destruktiver Interferenz und kein Reflex wird beobachtet. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn es eine hohe Anzahl von parallelen Netzebenen gibt, an denen die Reflexion stattfindet. Bei ca. 10^5 zueinander parallel liegenden Netzebenen ist statistisch jeder reflektierte Wellenzug ausgelöscht, wenn die Braggsche Bedingung nicht erfüllt ist.^[30]

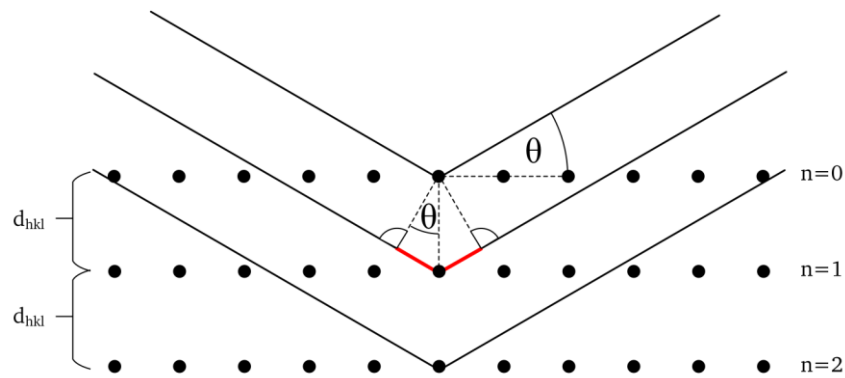


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Reflexion unter dem Einfallswinkel θ an der Kristallebenenschar hkl und des resultierenden Gangunterschieds (rot).

Befinden sich weniger Kristallebenen in Reflexionsstellung, was bei kleinen Nanopartikeln der Fall sein kann, werden nicht alle Anteile der ausgehenden Strahlen ausgelöscht. Dies führt zur Verbreiterung von Reflexen im Diffraktogramm.

2.2.1.2. Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen und Pulvern

Röntgenstrahlen können mit Röntgenröhren generiert werden.^[31] Die Röhre besteht aus einer beheizten Kathode und einer gekühlten Anode, welche an eine Hochspannungsquelle angeschlossen sind.

Die Kathode, zum Beispiel ein Wolframdraht, emittiert Elektronen, welche zur Anode beschleunigt werden. Beim Aufschlag abgebremster Elektronen tritt energetisch breit verteilte Bremsstrahlung auf. Außerdem werden kernnahe Elektronen aus dem beschossenen Material herausgelöst. Charakteristische Strahlung wird emittiert, wenn Elektronen in freie, tieferliegende Energieniveaus übergehen. Die Wellenlänge dieser charakteristischen Strahlung ist bestimmt durch das Anodenmaterial, meist Kupfer oder Molybdän.^[31] Für die Beugungsexperimente ist die Monochromie und Intensität der Strahlung wichtig. Der Röntgenstrahl wird an einem Monochromator (Quarz-, Germanium- oder Graphiteinkristall) gebeugt.

Vor der Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung liegt die Auswahl eines geeigneten Einkristalls. Der Kristall sollte möglichst isotrop gewachsen sein und seine Größe den Durchmesser des Röntgenstrahls nicht überschreiten. Dies gewährleistet eine gleichmäßige Bestrahlung des Kristalls und minimiert winkelabhängige Absorption des Röntgenstrahls. Der Kristall wird entweder auf einem Glasfaden oder in einer Glaskapillare mit etwas Schliff fett befestigt und im Strahl zentriert.

Während der Messung wird der Kristall im Strahl bewegt, um alle Kristallebenenscharen in Reflexion zu bringen. Im 2-Kreis-Diffraktometer wird ein zweidimensionaler Flachbilddetektor verwendet. Der Detektor wird während der Messung stationär gehalten und nach jeder Kristallausrichtung ausgelesen. So werden richtungsabhängig Beugungsbilder aufgezeichnet.

Nach der Aufnahme werden die Einzelbilder integriert, skaliert und zu einem Datensatz zusammen gefügt. Die Rohdaten werden von winkelabhängigem Intensitätsverlust durch Polarisation der Strahlung, die Messgeometrie oder Absorption unter Verwendung einer Lorentz-Polarisationskorrektur sowie einer Absorptionskorrektur korrigiert.^[32]

Aus den Lagen der Reflexe und der Symmetrie des Beugungsbildes lassen sich die Gitterparameter ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) und die Zugehörigkeit der Struktur zu einer der elf Lauegruppen bestimmen. Eine direkte Bestimmung der Punktgruppe ist nicht möglich, da jedes Beugungsbild, unabhängig von der Symmetrie des Kristalls, zentrosymmetrisch ist (Friedel'sches Gesetz). Der nächste Schritt ist die Bestimmung der Lage aller Atome in der asymmetrischen Einheit. Die asymmetrische Einheit beinhaltet alle symmetrieunabhängigen Atomlagen. Mittels Direkter Methoden wird unter Verwendung des Programmpakets SHELX-97^[33] basierend auf den Beugungsdaten eine Elektronendichteverteilung generiert. Direkte Methoden basieren auf der Beziehung von Intensität und Phase.^[32]

Die Parameter des so erhaltenen Strukturmodells werden anschließend mit der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Der Gütewert für die Verfeinerung ist R, welcher aus den experimentell bestimmten und berechneten Strukturfaktoren F bestimmt wird.

$$R = \frac{\sum ||F_{bestimmt}| - |F_{berechnet}||}{\sum |F_{bestimmt}|}$$

In dieser Arbeit wurde ein IPDS-II Diffraktometer (Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt) mit monochromatischer Molybdänstrahlung verwendet. Die Einkristalle wurden für die Messung in einer Glaskapillare eingeschlossen. Als Detektor diente ein Speicherfolien-System mit einem Durchmesser von 340 mm und einer maximalen Auflösung von $\frac{\sin \theta_{\max}}{\lambda} = 0,57 \text{ \AA}$.

Beugungsexperimente können auch an pulverförmigen Proben durchgeführt werden. Ein kristallines Pulver besteht aus vielen, statistisch verteilten Kristalliten. Dies führt zu einer statistischen Verteilung der Netzebenen. Die Reflexe bilden daher Kegel aus.^[31]

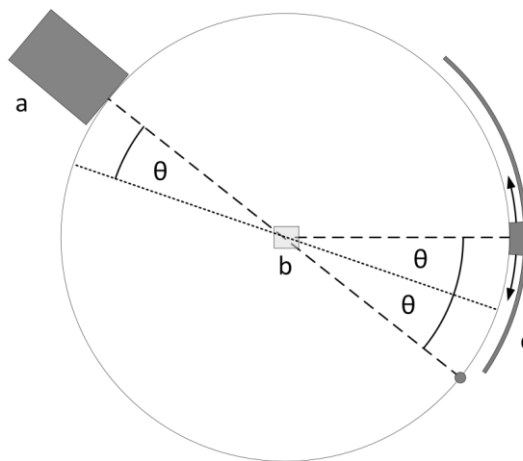


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Messanordnung nach Debye-Scherrer mit Röntgenquelle (a), Probe (b) und Detektor (c).

Bei Diffraktometern mit Debye-Scherrer Geometrie wird die Probe in Transmission gemessen (Abbildung 3). Die Probe wird hierzu in eine Kapillare eingeschmolzen oder auf einem Film präpariert. Der Detektor fährt den Winkelbereich hinter der sich drehenden Probe ab.^[34]

Pulverdiffraktogramme zeigen für die in der Probe enthaltenen kristallinen Phasen charakteristische Intensitätsmuster (*finger-prints*), welche zur qualitativen Bestimmung der Phasen genutzt werden. Die Rietveld-Methode^[35] verwendet die Methode der kleinsten Quadrate zur Anpassung eines aus theoretischen Strukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramms an ein gemessenes Diffraktogramm. Hierzu werden zunächst der Untergrund und anschließend die Reflexe mit mathematischen Funktionen beschrieben, indem die Parameter verfeinert werden. Mit der Rietveld-Methode lässt sich eine Strukturverfeinerung durchführen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Anpassungen wurden mit den Programmen TOPAS^[36] oder GSAS^[37,38] durchgeführt.

Verschiedene Gütewerte werden zur Beurteilung der Qualität einer Anpassung herangezogen.^[34,39] Der gewichtete Profil-R-Wert R_{wp} wird direkt aus der Fehlerquadratsumme der Intensitäten I berechnet.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w(I_{\text{gemessen}} - I_{\text{berechnet}})^2}{\sum wI_{\text{gemessen}}^2}}$$

Die Güte der Messung drückt der Gütewert R_{exp} aus. Zusätzlich wird der GOF (*goodness of fit*) bestimmt.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{\text{Anzahl der Beobachtungen} - \text{Anzahl der Parameter}}{\sum wI_{\text{gemessen}}^2}}$$

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum w(I_{\text{gemessen}} - I_{\text{berechnet}})^2}{\text{Anzahl der Beobachtungen} - \text{Anzahl der Parameter}}}$$

Die gemessenen Reflexe weisen eine Breite auf, welche zum einen vom Instrument und zum anderen von der Probe herrühren. Die Reflexform enthält somit zusätzliche Informationen, welche unter anderem Rückschlüsse auf die Kristallitgröße, Gitterspannung sowie Strukturdefekte geben kann.^[40]

Zur Bestimmung der Kristallitgröße kann die limitierte Anzahl von Wiederholungseinheiten in Nanokristalliten herangezogen werden.^[41] Wie in 2.2.1.1 bereits beschrieben verbreitern sich Reflexe durch unvollständige Auslöschung für Reflexe mit Winkeln nahe der Bragg-Bedingung. Diese Verbreiterung der Halbwertsbreite $HB_{2\theta}$ lässt sich über die Scherrer-Gleichung berechnen.

$$HB_{2\theta} = \frac{K \lambda}{L \cos \theta}$$

Die Gleichung enthält neben dem Scherrer-Faktor K die Ausdehnung L des Kristallits senkrecht zur Netzebene, an der Röntgenstrahlung reflektiert wird. Kristallfehler und Gitterspannung haben ähnliche Auswirkungen auf die Halbwertsbreite von Reflexen. Simulationsprogramme wie DIFFaX^[42] und das darauf basierende Programm FAULTS^[43] können Rückschlüsse auf die Art und Anzahl von Fehlstellen erlauben. Solche Analysemethoden unterliegen vielen Fehlerquellen, welche bei der Interpretation der Simulationen berücksichtigt werden müssen.^[44]

Die für diese Arbeit verwendeten Pulverdiffraktometer waren Transmissionsdiffraktometer des Typs STADI P (Fa. STOE & Cie GmbH, Darmstadt) mit Ge[111]-Monochromatoren in Debye-Scherrer-Geometrie. Verwendet wurde Molybdän- $K_{\alpha,1}$ -Strahlung. Die Pulver wurden für die Messung unter Schutzgas in Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm eingeschlossen. Die Kapillaren wurden im Röntgenstrahl ausgerichtet und zur Messung in Rotation versetzt.

2.2.2. Elektronenmikroskopie

2.2.2.1. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Auflösung eines Mikroskops beschreibt den minimalen Abstand, den zwei Punkte besitzen müssen, um in der Vergrößerung als getrennte Punkte zu erscheinen. Ernst Abbe beschrieb die Auflösung eines Mikroskops, Abbe-Limit genannt,^[45] als abhängig von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung λ , dem Öffnungswinkel α und dem Brechungsindex n des Immersionsmediums.

$$r_{min} = \frac{\lambda}{n \sin \alpha}$$

Das erste Transmissionselektronenmikroskop wurde 1931 von Max Knoll und Ernst Ruska (Nobelpreis für Physik 1986) entwickelt.^[46,47] Ein Strahl aus beschleunigten Elektronen kann mit elektromagnetischen Spulen als Linsen zur Abbildung verwendet werden. Grundlage hierzu sind Materiewellen, welche Louis de Broglie (Nobelpreis für Physik 1929) zuerst beschrieb.^[48] Beschleunigte Elektronen können durch Hochspannung (Beschleunigungsspannung $E = 2000$ kV) erzeugt werden und erreichen auf diese Weise Wellenlängen von 3 pm. Jedoch wird in Elektronenmikroskopen die maximale Auflösung auf Grund von Abbildungsfehlern nicht erreicht. Hochleistungsgeräte wie das *Atomic Resolution Microscope* (ARM) erreichen Auflösungen von 1 Å.

Der schematische Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist in Abbildung 4 gezeigt. Der Strahlengang verläuft im Hochvakuum. Als Elektronenquelle dienen beheizte Wolfram- oder Lanthanhexaboridkathoden bzw. intensivere Feldemissionskathoden. Im Kondensorlinsensystem wird zunächst ein paralleler Elektronenstrahl erzeugt. Die Probe befindet sich im Objektivlinsensystem. Das Transmissionselektronenmikroskop kann durch Verlagerung des Fokus nicht nur eine vergrößerte Abbildung im Realraum (Objektivblende), sondern auch im reziproken Raum (*selected area electron diffraction*, SAED) erzeugen (Abbildung 4, rechts).^[49] Der Elektronenstrahl durchläuft das Projektionssystem und kann

entweder auf einem Leuchtschirm angezeigt oder in die Kamerakammer weiter geleitet werden. Zur Aufnahme von Bildern haben CCD-Chips die Fotofilme abgelöst.

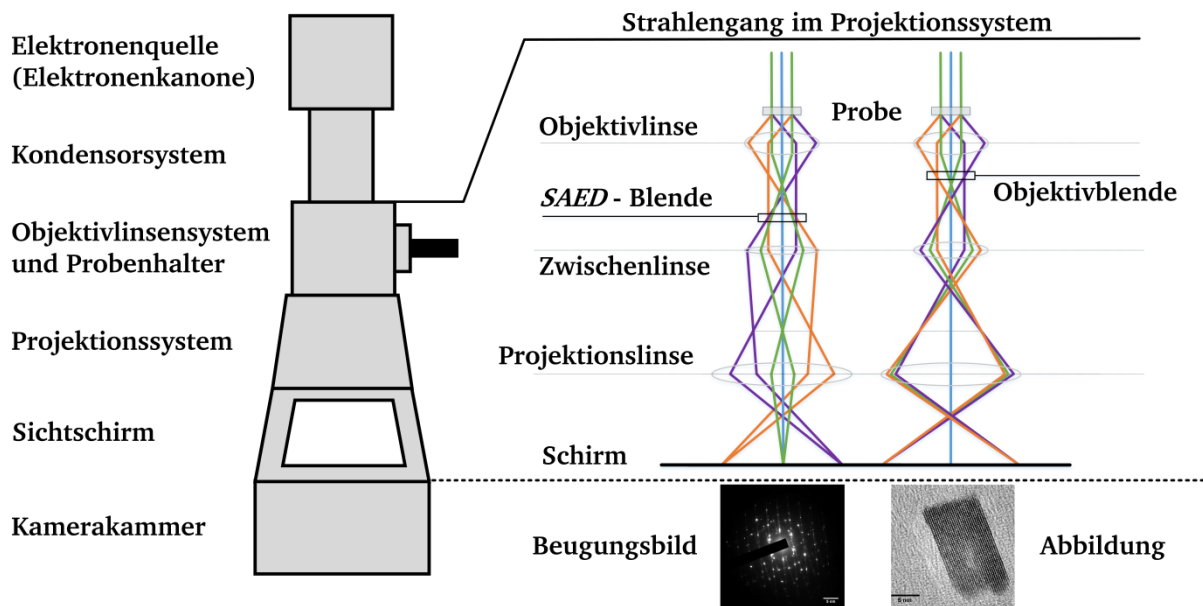


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops mit Darstellung des Strahlengangs im Abbildungs- und Beugungsmodus.

Zur Abbildung können entweder der Primärelektronenstrahl (Hellfeld, HF) oder ein gebeugter Strahl (Dunkelfeld, DF) verwendet werden. Hierzu wird mittels Blenden ein Bereich im Beugungsbild gewählt, dessen Bildinformation lediglich aus den dorthin gebeugten Elektronen besteht.^[50]

Elektronen können zur Erzeugung eines Beugungsbildes an kristallinen Proben verwendet werden. Der hierzu verwendete Strahlengang, wie er in Abbildung 4 dargestellt ist, wird durch eine Änderung der Zwischenlinse erzeugt. Zur Begrenzung des Probenraums dient die SAED-Blende in der ersten Bildebene. Neben der Identifizierung von amorphen und kristallinen Bereichen der Probe können den Reflexen Phasen zugeordnet werden. In Kipphaltern lassen sich Beugungsbilder in definierten kristallographischen Richtungen erzeugen. Amorphe Proben zeigen charakteristisch breite Reflexringe. Ist die Probe polykristallin, zeigt sie diskrete Reflexionsringe, welche Kristallebenenscharen zugeordnet werden können. Aus dem Radius der Ringe können analog zur Röntgendiffraktometrie (Kapitel 2.2.1) Netzebenenabstände berechnet werden. Einkristalline Proben zeigen ein Beugungsbild, in dem die einzelnen Reflexe indiziert werden können.^[49]

Eine weitere Methode ist die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM, *scanning transmission electron microscopy*). Die Methode ist vergleichbar mit der unter 2.2.2.2 beschriebenen Rasterelektronenmikroskopie (REM). Der Elektronenstrahl wird auf die Probe fokussiert. Zur Bilderzeugung werden beim STEM jedoch transmittierte Elektronen verwendet, wodurch auch die Aufnahme von Dunkel- und Hellfeldaufnahmen möglich ist. Hierbei werden zwei Arten von Dunkelfeld unterschieden. Bei niedrigem Beugungswinkel können Elektronen, welche über elastische Wechselwirkungen gestreut wurden, detektiert

werden. Diese tragen kristallographische Information. Bei hohen Beugungswinkeln handelt es sich jedoch um inelastisch gestreute Elektronen, welche vor allem Information über die Ordnungszahl des streuenden Atomkerns tragen. Die Detektion von solchen Elektronen (HAADF, *high-angle annular dark field*) erfolgt ringförmig um den Primärelektronenstrahl herum. Im STEM-Modus wandert der Fokus über die Probe und baut das Bild aus Einzelsignalen auf. Dies erlaubt eine orts aufgelöste Analyse der Probe mit spektroskopischen Methoden.^[50] Neben den abbildenden Methoden verfügen die meisten Transmissionselektronenmikroskope über Detektoren für zusätzliche Analysemethoden wie energiedispersive Röntgenspektroskopie (Kapitel 2.2.3.1) und Elektronenenergieverlustspektroskopie.

Bei der Präparation der Proben darf eine Dicke von ca. 100 nm nicht überschritten werden, da der Elektronenstrahl sonst absorbiert wird.^[49] Nanoskalige Materialien (Nanopartikel) werden auf mit Kohlenstofffilm bezogenen Metallnetzchen (meist Kupfer oder Nickel, Abbildung 5) durch Auftropfung einer Suspension oder Bestäubung mit Pulverproben präpariert. Zur Analyse der Probe wird diese in einem Halter befestigt. Eine Reihe von speziellen Haltern erlaubt unterschiedliche Experimente, unter anderem zur Untersuchung luftempfindlicher Proben (Transferhalter, Abbildung 5).^[50]

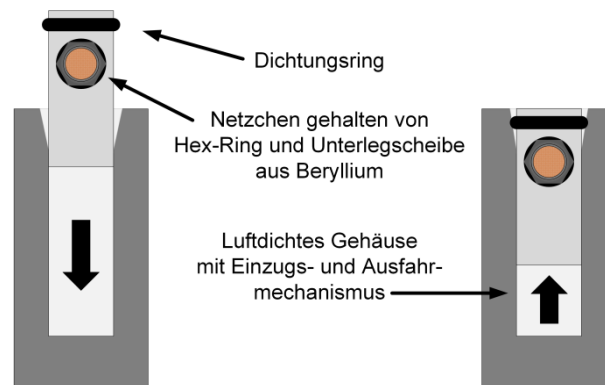


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Transferhalters (geöffnet: links, geschlossen: rechts).

Das für diese Arbeit verwendete Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop ist ein JEM 2100F (Fa. JEOL Ltd., Musashino) mit 200 kV Beschleunigungsspannung und Siliciumdrift-detektor, SDD (Fa. Oxford Instruments, Abingdon). Die Pulverproben wurden trocken unter Schutzgas auf ein mit löchrigem Kohlenstofffilm bezogenes TEM-Netzchen aus Kupfer aufgetragen und mit einem Transferhalter des Modells 648 (Fa. Gatan Inc., Pleasanton) in das Gerät eingebracht.

Die TEM-Untersuchungen an magnetischen Proben wurden zusammen mit Dr. Michael Dürschnabel (FG Geomaterialwissenschaften, Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe, TU Darmstadt) durchgeführt.

2.2.2.2. Rasterelektronenmikroskopie

Im Rasterelektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl in Zeilen fokussiert über die Probenoberfläche gefahren.^[51] Das Bild entsteht im Rasterelektronenmikroskop jedoch

entweder über Sekundär- oder Rückstreuelektronen. Während Rückstreuelektronen, welche elastisch gebeugte Elektronen des Primärelektronenstrahls sind, aus dem Innern der bestrahlten Probe stammen, handelt es sich bei Sekundärelektronen um Elektronen, die bei inelastischer Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probe aus dieser herausgelöst werden. Ihre geringere kinetische Energie lässt nur oberflächennahe Sekundärelektronen den Detektor über der Probe erreichen. Dieser Unterschied erlaubt verschiedene Kontrastaufnahmen an derselben Probenstelle. Rückstreuelektronen zeigen den Materialkontrast der Probe, welcher auf der Verteilung von unterschiedlich stark streuenden Atomen in der Probe beruht. Sekundärelektronenbilder zeichnen sich hingegen als topologische Aufnahmen mit hoher Tiefenschärfe aus. Die hierbei erreichten Auflösungen liegen abhängig vom Aufbau des Mikroskops und der Probe bei bis zu unter 1 nm.^[7]

Für diese Arbeit wurden zwei unterschiedliche Rasterelektronenmikroskope verwendet. Zum einen wurde ein hochauflösendes Mikroskop (HREM) des Typs JSM 7600F (Fa. JEOL Ltd., Musashino) mit thermischer Feldemissionskathode (15 kV) und Siliciumdrift-detektor INCAEnergy 350 (Oxford Instruments, Abingdon) eingesetzt. Die Proben wurden hierzu in Harz eingebettet und poliert. Zum anderen wurde ein Mikroskop des Typs JSM 6400 (Fa. JEOL Ltd., Musashino) bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV mit einem Apollo-X Siliciumdrift-detektor (Fa. EDAX Inc., Mahwah) verwendet, bei dem die Proben auf einen Kohlenstoffklebefilm als Pulver präpariert wurden.

Aufnahmen am HREM wurden mit Unterstützung von Carolin Wittich (FG Geomaterialwissenschaften, Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe, TU Darmstadt) aufgenommen.

2.2.3. Spektroskopische Methoden

2.2.3.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Trifft ein Elektronenstrahl auf Materie, kommt es neben der elastischen Streuung von Elektronen auch zu inelastischen Wechselwirkungen. Eine dieser Wechselwirkungen ist das Lösen von Elektronen, Sekundärelektronen genannt, aus tiefer liegenden Energieniveaus der bestrahlten Atome. Beim Übergang von Elektronen aus höheren Energieniveaus in diese freien Niveaus wird Röntgenstrahlung mit für das Atom charakteristischer Wellenlänge frei. Die energieabhängige Detektion dieser Strahlung wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS; *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) bezeichnet.^[7]

Unter Einbezug von Absorptionseffekten lässt sich neben der qualitativen Aussage über die Art der vorliegenden Atome ebenfalls eine quantitative Aussage über deren Verhältnis und Verteilung in der Probe treffen. Die Genauigkeit der Methode ist stark von der Probe abhängig. Eine unebene Oberfläche der Probe sowie die Ausrichtung der Probe zum Detektor beeinflussen die Genauigkeit der quantitativen Analyse, da es zu ungleichmäßiger Absorption kommt. Außerdem kann es, besonders bei den 3d-Übergangsmetallen, zu Überlagerungen von Signalen der unterschiedlichen Elemente kommen, welches die quantitative Analyse ebenfalls erschwert. Ein grundsätzlicher Nachteil der Methode ist die geringe Empfindlichkeit gegenüber leichten Elementen. Qualitativer Nachweis von Elementen mit geringerer Ordnungszahl als Bor ist in den meisten Aufbauten nicht möglich. Die Zuverlässigkeit der quantitativen Analyse steigt mit der Ordnungszahl.^[50] Die in dieser Arbeit verwendeten EDS-Geräte sind in Kapitel 2.2.2.1 und 2.2.2.2 genannt.

2.2.3.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) ist eine oberflächensensitive Analysemethode mit einer Eindringtiefe von 1-10 nm. Sie erlaubt die qualitative und quantitative Bestimmung von Oberflächenspezies anhand deren Bindungsenergien und kann zur Identifizierung der Oxidationszustände enthaltener Elemente verwendet werden. Bei der Messung werden mit monochromatischer Röntgenstrahlung Elektronen aus der Probe gelöst und energieabhängig detektiert.^[52]

In dieser Arbeit wurde für Röntgenphotoelektronenspektroskopie monochromatische Al-K-Strahlung mit einer Anregungsenergie von ~1486,7 eV (XR 50, SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin) verwendet. Der halbkugelförmige Elektronendetektor (PHOIBOS 150, SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin) wurde auf Kupfer, Silber und Gold kalibriert. Zur Anpassung der Spektren wurden ein Shirley-Hintergrund und gemischte Gauss/Lorentz Profilfunktionen verwendet. Die pulverförmigen $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Proben wurden unter Schutzgas in Indiumfolie eingebettet und anschließend in ein Ultrahochvakuumssystem transferiert. Um die Kristallite nicht zu beschädigen, wurde bei der Einbettung der Probe wenig Druck ausgeübt. Messungen an Katalysatoren wurden an den Proben nach der Einbettung in Nafion (siehe Kapitel 2.2.6) durchgeführt.

XPS-Messungen wurden von Jona Schuch (FG Oberflächenforschung, Prof. Dr. Wolfram Jaegermann, TU Darmstadt) durchgeführt.

2.2.4. Messung magnetischer Eigenschaften

2.2.4.1. Kooperativer Magnetismus

Enthält ein Material ungepaarte Elektronen, richten sich ihre magnetischen Spinmomente in einem Magnetfeld aus. Der dabei auftretende Magnetismus wird als Paramagnetismus bezeichnet. Die magnetischen Momente dieser ungepaarten Elektronen sind jedoch im Grundzustand durch thermische Energie zufällig ausgerichtet (Langevin-Theorie). Hierdurch ergibt sich ein sehr geringes Gesamtmoment. Die Suszeptibilität χ nimmt mit steigender Temperatur T ab. Diese Abhängigkeit lässt sich mittels Curie-Konstante C durch das Curie-Gesetz beschreiben.^[53]

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Die einzelnen Momente können durch externe magnetische Felder ausgerichtet werden. Die Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe ist gering und konstant, was zu einer linearen Abhängigkeit der Magnetisierung vom angelegten Magnetfeld führt.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung paramagnetischer Materialien, so folgen manche nicht dem Curie-Gesetz. In diesen Materialien kommt es unterhalb einer kritischen Temperatur zur spontanen Anordnung von Spins im Material. Kooperative magnetische Phänomene sind die Ursache für ferro-, ferri- und

antiferromagnetisches Verhalten von Materialien. Das Curie-Weiss-Gesetz beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität in solchen Materialien.

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

Für das Curie-Weiss-Gesetz können zwei Fälle unterschieden werden: Die Weiss-Konstante Θ kann positiv (Ferromagnetismus) oder negativ (Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus) sein. Eine positive Konstante weist auf eine Tendenz für parallele Spinausrichtung hin, während eine negative Konstante auf eher antiparallele Spinausrichtung hinweist.^[54] In der Regel zeigen diese Materialien eine kritische Temperatur, unterhalb der sich das paramagnetische Verhalten der Probe zum kooperativen Verhalten ändert.

Ferromagnetismus tritt auf, wenn die einzelnen atomaren magnetischen Momente sich bei Unterschreitung der Curie-Temperatur T_C parallel ausrichten. Der Energiegewinn durch die Spinausrichtung wird unterhalb der Curie-Temperatur durch thermische Energie nicht mehr kompensiert, weshalb es zur spontanen Ausrichtung kommt (Abbildung 6).^[53]

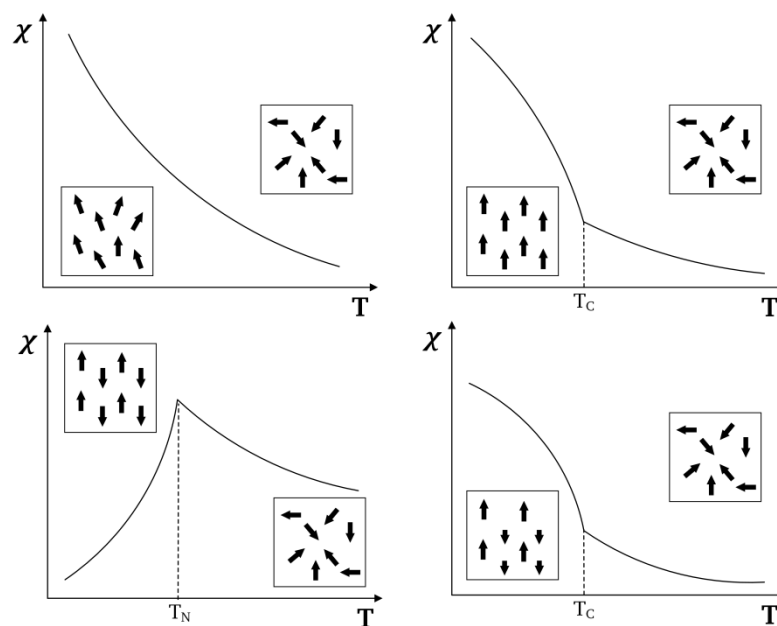


Abbildung 6: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität χ für paramagnetische (l. o.), ferromagnetische (r. o.), antiferromagnetische (l. u.) und ferrimagnetische (r. u.) Materialien mit schematischer Darstellung der Spinausrichtung.

Die in Abbildung 7 gezeigte Magnetisierungskurve weist ein für ferro- und ferrimagnetische Materialien typisches Verhalten (Hysterese) auf. Wird ein Magnetfeld der Feldstärke H angelegt, erreicht die Magnetisierung M eine Sättigung M_S . Hebt man das externe Magnetfeld H wieder auf, verbleibt eine Restmagnetisierung M_R (Remanenz) im Material. Die Magnetisierung kann erst durch ein entgegen gerichtetes Feld der Feldstärke H_C (Koerzitivfeldstärke) ausgelöscht werden. Erhöht man die Stärke dieses Feldes, erreicht die

Magnetisierung eine Sättigung in der umgekehrten Richtung. Materialien mit geringer Koerzitivfeldstärke ($H_C < 1 \text{ kA/m}$) werden weichmagnetisch und Materialien mit hoher Koerzitivfeldstärke ($H_C > 30 \text{ kA/m}$) hartmagnetisch genannt.^[54]

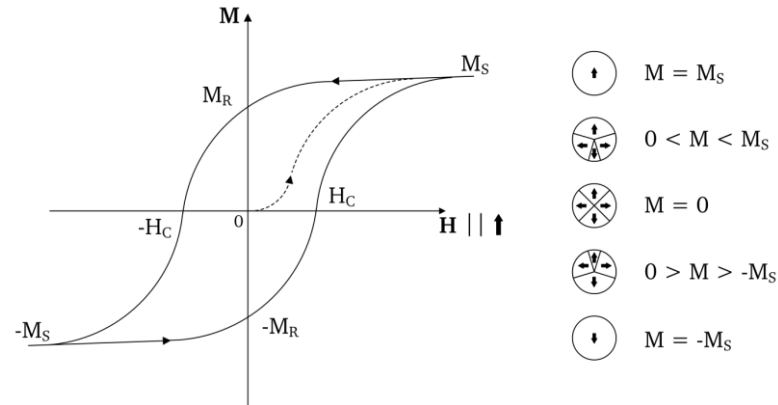


Abbildung 7: Magnetisierungskurve eines ferro- oder ferrimagnetischen Materials (Hysteresekurve) mit ursprünglicher Magnetisierung (gestrichelt) und schematischer Darstellung der Domänenstruktur für unterschiedliche Magnetisierungsgrade.

Die Anwendungsgebiete für ferromagnetische Elemente wie Eisen und Cobalt oder Verbindungen wie SmCo_5 und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sind vielseitig. Sie werden als Permanentmagnete und Speichermedien verwendet, da sie ihre Magnetisierung ohne äußeres Feld beibehalten.

Eine andere Materialklasse für die Anwendung als Permanentmagnete sind ferrimagnetische Verbindungen. Im Vergleich zu ferromagnetischen Substanzen, welche oft Legierungen und Metalle sind, handelt es sich hierbei meist um ionische Verbindungen wie Oxide (z.B.: Ferrite). Ferrimagnete zeigen in der Regel ein den Ferromagneten ähnliches thermisches Verhalten (Abbildung 6) sowie Hysteresis (Abbildung 7). Die Spins der Elektronen von Atomen auf unterschiedlichen Lagen sind antiparallel ausgerichtet.^[55] Die Atome auf diesen Lagen bilden deshalb magnetisch antiparallele Untergitter. Wenn diese Gitter unterschiedlich hohe magnetische Momente besitzen, heben sich die Momente nur teilweise auf. Antiferromagnetismus tritt dann auf, wenn die atomaren magnetischen Momente sich unterhalb der Néel-Temperatur T_N antiparallel ausrichten und sich gegenseitig aufheben. (Abbildung 6).

Die direkte Nähe der magnetischen Zentren ist jedoch nicht nötig, um kooperative Spinzustände zu erhalten. In Seltenerdmetallen und ihren Verbindungen kann es über bewegliche Elektronen des Leitungsbandes zu einer Kopplung entfernt liegender Spins kommen. Dieser Mechanismus ist nach Ruderman, Kittel,^[56] Kasuya^[57] und Yosida^[58] als RKKY bekannt. Neben der Kopplungsart spielt auch der Abstand von magnetisch aktiven Zentren eine entscheidende Rolle. Mit unterschiedlich dicken, isolierenden, unmagnetischen Schichten zwischen magnetischen dünnen Schichten konnte gezeigt werden, dass abhängig von der Dicke der Isolationsschicht im selben System parallele und antiparallele Kopplungen hervorgerufen werden können.^[59]

2.2.4.2. Magnetische Anisotropie

Magnetismus ist eine anisotrope Eigenschaft, bei der man zwischen intrinsischer und induzierter Anisotropie unterscheidet. Die intrinsische magnetische Anisotropie ist von der Kristallstruktur des magnetischen Materials abhängig. Sie beruht auf der bevorzugten Ausrichtung der Spins in bestimmte kristallographische Richtungen. Für ferromagnetische Materialien ergibt sich eine unterschiedliche Hysterese in Abhängigkeit der Magnetisierungsrichtung (Abbildung 8). In leichter Richtung, welche der Richtung der spontanen Magnetisierung bei Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur entspricht,^[59] wird die höchste Koerzitivfeldstärke benötigt, um die Magnetisierung zu löschen. Die Richtung mit der geringsten Koerzitivfeldstärke wird als schwere Richtung bezeichnet. Der energetische Unterschied zwischen Magnetisierung in leichter und schwerer Richtung wird magnetokristalline Anisotropieenergie genannt.^[54]

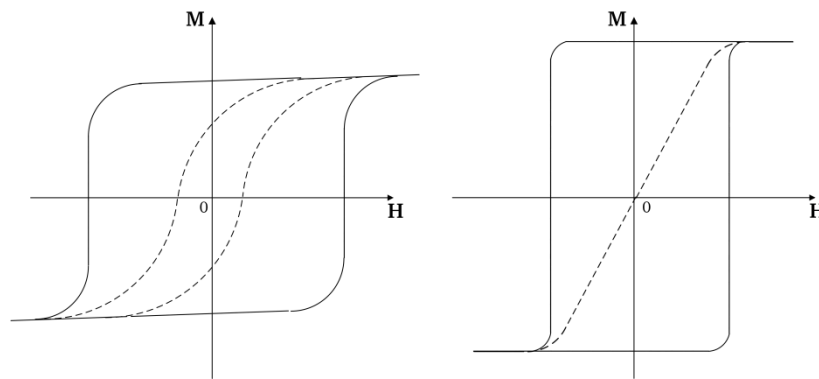


Abbildung 8: Hysteresekurven eines ferromagnetischen Materials mit magnetischem Feld in leichter (durchgezogen) und schwerer Richtung (gestrichelt) für ein Volumenmaterial (links) und ein nanoskaliges Material, welches aus Eindomänenpartikeln besteht (rechts).

Die magnetokristalline Anisotropieenergie beruht auf der Spin-Bahn-Kopplung und der Orientierung der Orbitale zueinander. Wird der Elektronenspin entlang der leichten Richtung orientiert, verbleiben die Orbitale in ihrer energetisch günstigen Lage. Eine Orientierung gegen diese Richtung führt zu Überlappungsverlusten und damit einer Energiebarriere. Die Winkelabhängigkeit wird durch Reihenentwicklung über die Anisotropiekonstanten K_i ($i = 1, 2, \dots$) und den Winkel $\theta_{anis.}$ zwischen leichter Richtung und Magnetisierungsrichtung beschrieben. Die magnetokristalline Anisotropiekonstante ist besonders abhängig von der Kristallstruktur, wobei höhere Symmetrie (z.B.: kubisch) zu geringeren Konstanten und mehreren leichten Richtungen führt.^[59] Im einachsigen Fall, bei dem nur eine leichte Achse existiert (z.B.: hexagonale oder tetragonale Strukturen),^[59] ergibt sich für die magnetokristalline Anisotropieenergie $E_{anis.}$ die Reihe:^[53]

$$E_{anis.} = K_1 \sin^2 \theta_{anis.} (+K_2 \sin^4 \theta_{anis.} + \dots) \quad 2-1$$

Die Werte der Anisotropiekonstanten beschreiben die Energiedichte, die benötigt wird, um die Magnetisierung von einer leichten auf eine schwere Achse zu verlagern. Sie nehmen mit

steigendem Reihenwert ab, weshalb typischerweise lediglich die Werte für K_1 und K_2 angegeben werden, deren Werte zwischen 10^3 und 10^7 J m^{-3} liegen. Das Vorzeichen und Verhältnis der Konstanten zueinander definiert für die verschiedenen Kristallsysteme die Lage der leichten Richtungen. Ein einfaches Beispiel hierfür ist im tetragonalen System gegeben, bei dem eine positive K_1 die kristallographische c -Achse als einfache Richtung festlegt (*easy axis anisotropy*), während bei negativem K_1 diese in der a,b -Ebene senkrecht zur c -Achse liegt (*easy plane anisotropy*) und die höheren Terme zur Bestimmung der genauen Lage heran gezogen werden müssen.^[60] Mit Ausnahme der schweren Elemente, bei denen die Spin-Bahn-Kopplung zum Tragen kommt, ist die magnetokristalline Anisotropieenergie gering. In Tabelle 1 sind typische Werte für ferromagnetische und ferrimagnetische Stoffe gegeben.

Tabelle 1: Auswahl an Anisotropiekonstanten magnetischer Materialien.^[53]

Material	$K_1 / \text{J m}^{-3}$	$K_2 / \text{J m}^{-3}$
Fe_(fcc)	$5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$
Ni_(fcc)	$-5 \cdot 10^3$	$-2 \cdot 10^3$
SmCo₅	$2 \cdot 10^7$	
Nd₂Fe₁₄B	$5 \cdot 10^6$	
Fe₃O₄	$-1,2 \cdot 10^4$	
CoFe₂O₄	$2 \cdot 10^5$	

Eine weitere Art der intrinsischen Anisotropie stellt die Formanisotropie dar. Diese ist durch die Form der anisotrop gewachsenen Kristalle gegeben und bedingt die einfachere Magnetisierung entlang langer Kristallachsen. Ein magnetischer Körper bildet in einem äußeren Magnetfeld sein eigenes internes Magnetfeld aus, dessen Richtung dem äußeren Magnetfeld entgegen gesetzt ist und den Körper entmagnetisiert.^[59] Die Stärke des Entmagnetisierungsfeldes ist proportional zum Abstand der induzierten magnetischen Pole und damit der Ausdehnung der Probe parallel zum angelegten Magnetfeld. Der Einfluss dieses Feldes ist bei der Messung von nicht-sphärischen Proben zu berücksichtigen.^[53]

2.2.4.3. Magnetismus von Nanopartikeln

Ein wichtiger Unterschied zwischen Volumenmaterialien und Nanopulvern ist der größere Anteil von oberflächennahen Atomen in Nanopartikeln. Da die magnetischen Eigenschaften von der elektronischen Struktur und damit den Zustandsdichten abhängen, nimmt die Koordination der Atome im Festkörper auf den Magnetismus Einfluss. Oberflächennahe Atome zeigen eine höhere Magnetisierung, jedoch nimmt die unvollständige Koordinationssphäre Einfluss auf das Ordnungsvermögen der Oberflächenzustände.^[59]

Nimmt der Radius eines magnetischen Partikels (kritischer Durchmesser d_c) die Größenordnung von Domänen an, ist die Magnetisierungsrichtung aller Momente im Partikel gleich (Abbildung 9). Der Partikel besteht damit aus einer einzelnen Domäne. Der Verlust von Domänenwänden hat direkten Einfluss auf die Hysterese ferro- und ferrimagnetischer Partikel. Die Magnetisierung kann nicht durch das Verlagern von Blochwänden langsam vonstattengehen, sondern geschieht im ganzen Partikel simultan. Die Folge sind Magnetisierungskurven, wie sie in Abbildung 8 gezeigt sind. Während die Partikel bei Magnetisierung in Richtung der schweren Achse keine Hysterese zeigen, kehrt sich die

Magnetisierung entlang der einfachen Achse bei einer wohl definierten Koerzitivfeldstärke um (Abbildung 8).^[53]

Eindomänenpartikel zeigen eine vom Partikeldurchmesser abhängige Koerzitivfeldstärke (Abbildung 9). Hierbei stellt jedoch die thermische Energie $k_B T$ eine Grenze dar. Übersteigt diese die magnetokristalline Anisotropieenergie (Produkt der Anisotropiekonstante K und des Partikelvolumens V_{partikel}), verlieren die Partikel ihre Koerzitivfeldstärke. Dieser Zustand wird als Superparamagnetismus bezeichnet. Das Verhalten der Partikel ähnelt dem paramagnetischer Materialien, jedoch mit einer höheren Magnetisierung.

$$KV_{\text{partikel}} < k_B T$$

2-2

Die Curie-Temperatur sinkt mit der Partikelgröße auf Grund des zunehmenden Einflusses von Oberflächenatomen auf die Eigenschaften des Materials. Superparamagnetische Partikel weisen trotzdem eine von Null abweichende Weiss-Konstante und damit eine Tendenz zur Ausbildung geordneter Spinzustände auf.^[54] Sie sind jedoch durch ihre Größe gehemmt, eine vollständige Ausordnung der Spinzustände einzugehen. Die Größe der Nanopartikel hat nicht nur Einfluss auf die Ordnungstemperatur ferro- und ferrimagnetischer Materialien. In antiferromagnetischen Nanomaterialien ist die Néel-Temperatur ebenfalls von der Partikelgröße abhängig^[61–63] und kann zu einem Zustand vergleichbar mit Superparamagnetismus führen.^[62,64] Antiferromagnetische Substanzen können als Nanopartikel auch bei tiefen Temperaturen eine messbare Magnetisierung und sogar Koerzitivfeldstärken aufweisen. Hierfür werden unausgeglichene Spinzustände an der Oberfläche oder Störstellen als signifikanter Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften angenommen.^[62,64,65]

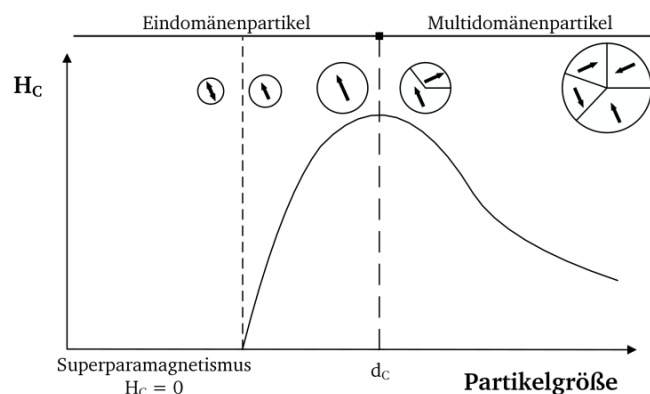


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Verlaufs der Auftragung von Koerzitivfeldstärke von ferromagnetischen Partikeln gegen Partikelgröße.

Die Koerzitivfeldstärke von Nanopartikeln ist abhängig von der Packungsdichte der Partikel. Dicht gepackte Partikel zeigen eine geringere Koerzitivfeldstärke. Verantwortlich sind interpartikuläre Wechselwirkungen. Die Partikel werden vom Entmagnetisierungsfeld benachbarter Partikel beeinflusst. Um diesen Faktor auszuschließen und die Beweglichkeit der

Nanopartikel einzuschränken, werden magnetische Nanopartikel oft in nichtmagnetische Matrizen (z.B.: Polymere) eingebettet.^[53]

2.2.4.4. Magnetometer mit vibrierender Probe

In einem Magnetometer mit vibrierender Probe^[66] (VSM, engl. *vibrating sample magnetometer*) befindet sich diese in einem homogenen Magnetfeld. Der Aufbau ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt. Während der Messung schwingt die Probe senkrecht zum Magnetfeld. Die Bewegung induziert einen Strom in den Pickup-Spulen, welche den mit Inertgas gefüllten Probenraum umgeben. Für temperaturabhängige Messungen kann die Probe sowohl gekühlt als auch erhitzt werden. Vibrationsmagnetometer eignen sich besonders zur Bestimmung von Sättigungsmagnetisierungen von Ferro- und Ferrimagneten.^[54]

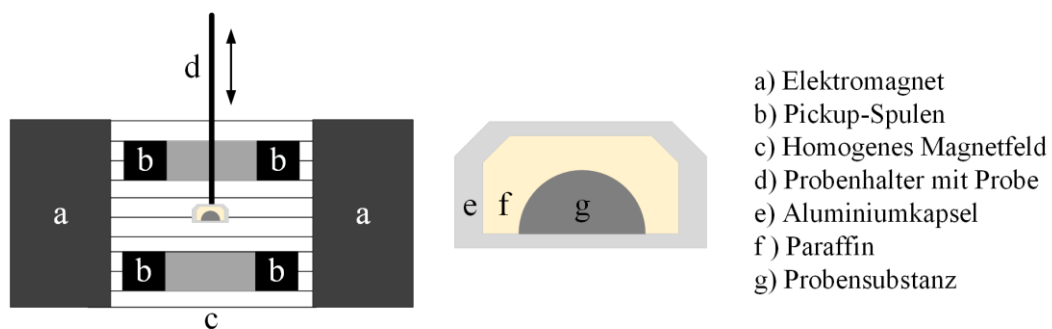


Abbildung 10: Schematische Abbildung eines Magnetometers mit vibrierender Probe (links) und einer Probe präpariert in einer Aluminiumkapsel.

Zur Probenpräparation pulverförmiger sowie luftempfindlicher Proben wird das Pulver in einem Handschuhkasten eingewogen und mit Paraffin in eine Aluminiumkapsel gepresst. Das Paraffin fixiert das Pulver im Inneren der Kapsel, was die Genauigkeit der Messung erhöht.

Eine alternative Probenpräparation ist das Einwiegen des Pulvers unter Schutzgas in eine Gelatinekapsel und Befestigung dieser in einem Strohalm aus Kunststoff.

Für die Messungen an MnB-Nanopartikeln wurde ein VSM-Magnetometer des Typs 7400 (Fa. LakeShore Cryonic, Inc., Westerville) mit Ofen verwendet. Die Pulverproben wurden unter Schutzgas entweder in Aluminiumkapseln (4,4 mg) mit Paraffin verpresst und unter Raumtemperatur (-2 bis +2 T, 50 K-Schritte zwischen 100 und 300 K) oder in Zirkoniumoxid eingebettet und in einer Argonatmosphäre bei erhöhten Temperaturen (100 bis 800 K) gemessen.

Die magnetischen Eigenschaften der Nanopulver von α' -MnB wurden mit Maximilian Fries und Dr. Konstantin Skokov (FG Funktionale Materialien, Prof. Dr. Oliver Gutfleisch, TU Darmstadt) untersucht.

2.2.4.5. Supraleitende Quanteninterferenzeinheit

Die supraleitende Quanteninterferenzeinheit (SQUID, engl. *superconducting quantum interference device*) besteht aus supraleitenden Pickup-Spulen, welche durch Josephson-Kontakte unterbrochen sind. Eine Probe wird in einem Magnetfeld durch diese hindurch

bewegt und induziert eine Spannung, welche verstärkt und gemessen wird. Die Messsäule enthält eine Heliumatmosphäre und kann gekühlt werden, um temperaturabhängige Messungen zu erlauben. Neben der Verwendung im Gleichstrommodus mit konstantem Magnetfeld kann auch im Wechselstrommodus im variierenden Magnetfeld gemessen werden.^[54,67]

Für die Messungen an CrB₂ wurde ein SQUID-Magnetometer des Typs 14T (PPMS, engl. *physical property measurement system*, Fa. Quantum Design, Inc., San Diego) mit großer Öffnung verwendet. Die Pulverproben wurden unter Schutzgas in Gelatinekapseln gefüllt und in einem Strohhalm fixiert vermessen. Die Messungen zwischen 10 und 300 K wurden bei 9 T, 5 T und 0,1 T durchgeführt.

Für die Messung bei 300 K an einem (Fe_{0,7}Co_{0,3})₂B-Einkristall der Masse 12(1) µg wurde ein PPMS mit SQUID-Einheit (Fa. Quantum Design, Inc., San Diego) verwendet. Der Winkel zwischen den Messrichtungen betrug ca. 80-85°. Das Gewicht wurde mittels Mikrowaage ME5 (Sartorius AG, Göttingen) bestimmt.

Die magnetischen Eigenschaften der Nanopulver von CrB₂ wurden mit Maximilian Fries und Dr. Konstantin Skokov (FG Funktionale Materialien, Prof. Dr. Oliver Gutfleisch, TU Darmstadt) sowie die des Einkristalls von (Co_{0,3}Fe_{0,7})₂B mit Dr. Erwin Hildebrandt (FG Dünne Schichten, Prof. Dr. Lambert Alff, TU Darmstadt) untersucht.

2.2.5. Thermische Analysen

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC; *differential scanning calorimetry*) und Thermogravimetrie (TG) sind zwei Methoden zur Analyse von temperaturabhängigen Vorgängen in Materialien. Die simultane Durchführung beider Methoden erlaubt eine gekoppelte Auswertung der energetischen und gravimetrischen Signale der Probe.^[6]

Bei der Messung einer DSC/TG-Kurve werden die Probe sowie eine Referenzsubstanz in Tiegel auf einer Waage positioniert. Die Waage ist von einem thermisch isolierten Ofen umschlossen. Während im Ofen ein Temperaturprogramm abläuft, werden Temperaturunterschiede zwischen Referenz und Probe bestimmt. Hierbei können Signale bei endothermen und exothermen Vorgängen aufgezeichnet werden. Gleichzeitig wird eine mögliche Masseänderung temperaturabhängig detektiert.^[6] Die Ergebnisse der Messung sind abhängig von der eingesetzten Masse und der verwendeten Heizrate.

Für die Messungen wurde eine simultane thermische Analyse-Apparatur des Typs STA 449 F3 Jupiter (Fa. Netzsch, Selb) verwendet. Die Proben wurden in zuvor ausgeheizte und auf Massekonstanz geprüften Tiegel gemessen, wobei für α'-MnB Bornitrid- und für CrB₂ Korundtiegel eingesetzt wurden. Gemessen wurde jeweils von Raumtemperatur bis 1173 K für CrB₂ (20 K/min) und 1673 K für α'-MnB (5 K/min).

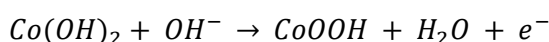
Die DSC-TG-Kurven wurden von Dr. Dennis Henge (Prof. Dr. Barbara Albert, TU Darmstadt) aufgenommen.

2.2.6. Messung elektrokatalytischer Eigenschaften

Nanoskaliges (Co_{1-x}Fe_x)₂B wurde mit einer Konzentration von 5 mg/l in einer Lösung aus 49 % Ethanol, 49 % destiliertem Wasser und 2 % Nafion (Sigma-Aldrich) suspergiert. Hierzu wurde die Mischung 20 min in einem Ultraschallbad behandelt. Als Substrat wurde glasartiger

Kohlenstoff (HTW GmbH) verwendet. Das Substrat wurde zunächst mit Schleifpapier (400, 1000, 1500, 2000, 2500) und Korundpaste ($1\ \mu\text{m}$, $0.05\ \mu\text{m}$, Buehler) behandelt und anschließend im Ultraschallbad mit Ethanol und destilliertem Wasser jeweils 10 min gereinigt. $15\ \mu\text{L}$ der Suspension wurden auf das Substrat aufgebracht und 30 min getrocknet.

Für die Charakterisierung wurde ein Dreielektrodenaufbau mit Platingegenelektrode in 1 M KOH-Lösung und ein Potentiostat (GAMRY Interface 1000E) verwendet. Als Referenzelektrode diente Hg/HgO in 1 M NaOH-Lösung. Die Katalysatoren wurden zykovoltammetrisch zwischen 1,0 V und 1,5 V mit einer Messrate von 100 mV/s aktiviert. Die Aktivierung wurde bis zu konstanten Messwerten wiederholt. Die Aktivierung des Katalysators fand unter 1,5 V statt, da das Redox-Signal der Reaktion



zwischen 1,0 und 1,3 V liegt. Diese Aktivierung minimiert die Intensität des in den späteren Messungen zusätzlich auftretenden Signals, welches von der Bildung der aktiven Oberflächenspezies herrührt. Die katalytische Aktivität wurde mittels der Methode der Zyklovoltammetrie zwischen 1,0 V und 1,8 V mit einer Messrate von 10 mV/s zyklisiert. Der Widerstand des Aufbaus wurde mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (100 kHz - 1 Hz) bestimmt.

Katalytische Untersuchungen wurden von Jona Schuch und Stefan Hawel mit Dr. Bernhard Kaiser (FG Oberflächenforschung, Prof. Dr. Wolfram Jaegermann, TU Darmstadt) durchgeführt.

3. Spezieller Teil

3.1. Stand der Literatur

3.1.1. Strukturen binärer, metallreicher 3d-Übergangsmetallboride

3.1.1.1. Strukturübersicht

Als metallreiche 3d-Übergangsmetallboride gelten die Boride der 3d-Übergangsmetalle mit Zusammensetzungen zwischen MB_2 und M_4B .^[68] Metallreiche Boride haben unterschiedliche Boratomanordnungen (Bänder, Ketten, Hanteln) bis hin zu isolierten Boratomen. Die strukturelle Verwandtschaft mancher 3d-Übergangsmetallboride soll in den folgenden Unterkapiteln näher dargelegt werden.

Tabelle 2 zeigt die bekannten binären, metallreichen 3d-Übergangsmetallboride geordnet nach den von ihnen eingenommenen Strukturtypen beginnend mit niedrigem Borgehalt zu hohem Borgehalt. Verbindungen sind nur aufgenommen, wenn für sie Synthesevorschriften in der Literatur veröffentlicht wurden, wobei die Existenz einiger Boride noch nicht abschließend geklärt wurde.

Tabelle 2: Metallreiche Boride der 3d-Übergangsmetalle.

	<i>Raumgr.</i>	<i>Strukturtyp</i>	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
M₂₃B₆	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Cr ₂₃ C ₆						Fe ₂₃ B ₆	Co ₂₃ B ₆	Ni ₂₃ B ₆		
M_{3,5}B	<i>I$\bar{4}$</i>							Fe _{3,5} B				
M₃B	<i>P4₂/n</i>	Ni ₃ P						Fe ₃ B				
	<i>Pnma</i>	Fe ₃ C						Fe ₃ B	Co ₃ B	Ni ₃ B		
M₇B₃	<i>P6₃mc</i>	Th ₇ Fe ₃								Ni ₇ B ₃		
M₂B	<i>I4/mcm</i>	CuAl ₂				Cr ₂ B	Mn ₂ B	Fe ₂ B	Co ₂ B	Ni ₂ B		
	<i>Fddd</i>	CuMg ₂				Cr ₂ B	Mn ₂ B					
M₅B₃	<i>I4/mcm</i>	Cr ₅ B ₃			V ₅ B ₃	Cr ₅ B ₃						
M₃B₂	<i>P4/mbm</i>	U ₃ Si ₂			V ₃ B ₂							
	<i>I4/mcm</i>								Co ₃ B ₂			
M₄B₃	<i>C2/c</i>	Ni ₄ B ₃								Ni ₄ B ₃		
	<i>Pnma</i>	Ni ₄ B ₃								Ni ₄ B ₃		
MB	<i>Pnma</i>	FeB		TiB			β -MnB	β -FeB	CoB			
	<i>Cmcm</i>	CrB			VB	CrB	α -MnB	α -FeB		NiB		
	<i>I4₁/amd</i>	MoB				α -CrB						
M₅B₆	<i>Ammm</i>	V ₅ B ₆			V ₅ B ₆							
M₃B₄	<i>Immm</i>	Ta ₃ B ₄		Ti ₃ B ₄	V ₃ B ₄	Cr ₃ B ₄	Mn ₃ B ₄					
M₂B₃	<i>Cmcm</i>	NdSi _{1+x}			V ₂ B ₃	Cr ₂ B ₃						
MB₂	<i>P6/mmm</i>	AlB ₂	ScB ₂	TiB ₂	VB ₂	CrB ₂	MnB ₂					

3.1.1.2. 3d-Übergangsmetallboride mit Boratomschichten

Verbindungen der Zusammensetzung MB_2 mit $M = \text{Sc},^{[69]} \text{Ti},^{[70]} \text{V},^{[70]} \text{Cr}^{[71]}$ oder $\text{Mn}^{[72]}$ kristallisieren im hexagonalen AlB_2 -Strukturtyp.^[2] Berichte über die Synthese der isotypen Boride FeB_2 , CoB_2 und NiB_2 konnten in späteren Untersuchungen nicht bestätigt werden.^[73–76] Die Struktur, gezeigt in Abbildung 11, besteht aus graphitähnlichen Boratomschichten, welche sich mit Metallatomschichten abwechseln. Die Boratomschichten liegen im Gegensatz zu den Kohlenstoffatomschichten in Graphit primitiv gestapelt vor. Die Metallatome sind hexagonal-prismatisch von Boratomen umgeben.

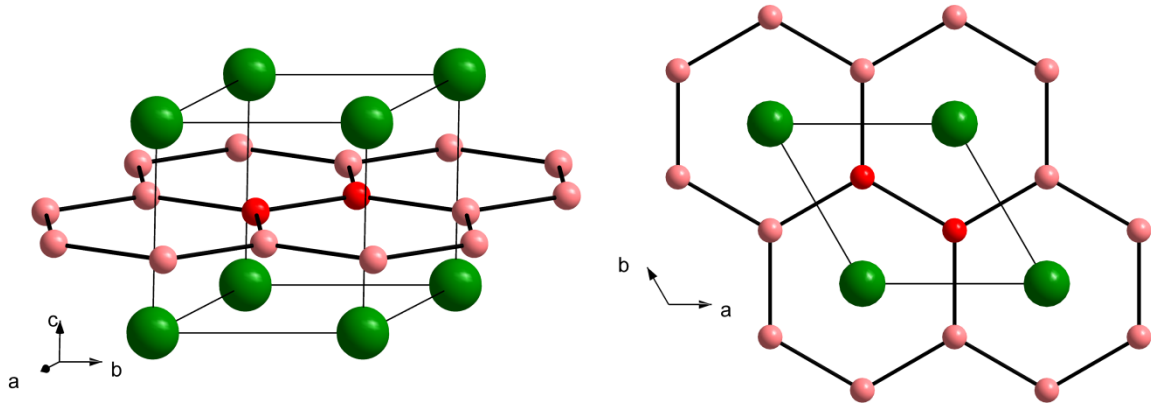


Abbildung 11: Darstellung der Diboride im AlB_2 -Strukturtyp am Beispiel von CrB_2 (Cr: dunkelgrün, B: rot).^[71]

3.1.1.3. 3d-Übergangsmetallboride mit Boratombändern und -ketten

Die Strukturen der 3d-Übergangsmetallboride mit einem Borgehalt zwischen zwei und eins leiten sich vom AlB_2 -Strukturtyp ab.^[77] Für die mittleren Übergangsmetalle sind V_2B_3 ^[78,79] und Cr_2B_3 ^[77] bekannt. Beide Verbindungen kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $Cmcm$.^[80] Die planaren Boratomschichten sind parallel (010) unterbrochen und um $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ verschoben. Die hierdurch gebildeten Bänder bestehen aus kondensierten hexagonalen B_6 -Ringen (Abbildung 12).

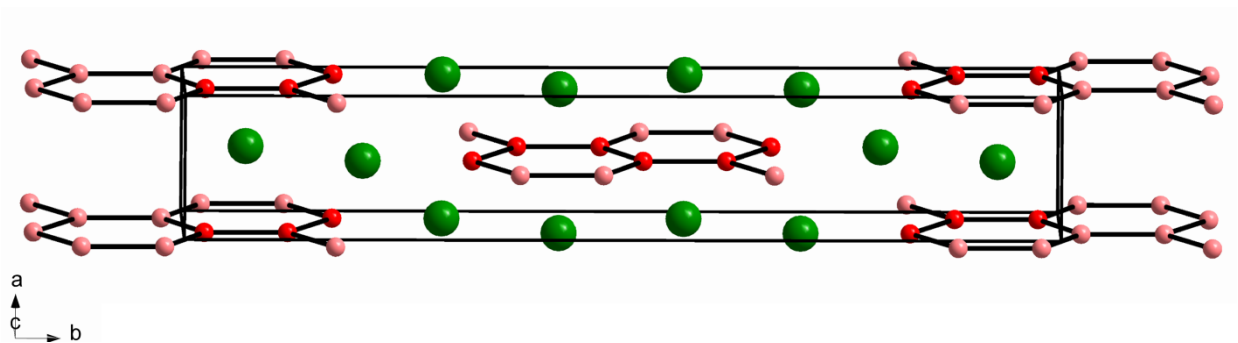


Abbildung 12: Darstellung der M_2B_3 -Boride am Beispiel Cr_2B_3 (Cr: dunkelgrün, B: rot).^[81]

Verringert sich der Borgehalt weiter, treten Boride der Zusammensetzung M_3B_4 mit $M = \text{Ti},^{[77]} \text{V},^{[82]} \text{Cr},^{[81]} \text{Mn}^{[83]}$ im Ta_3B_4 -Strukturtyp auf. Der Strukturunterschied zu M_2B_3 besteht in der Breite der Boratombänder. Liegen im Cr_2B_3 Doppelbänder der Boratomringe kondensiert vor, bilden sich in Cr_3B_4 einfache Boratombänder. Verringert sich der Borgehalt der Verbindungen

weiter, treten zunächst im V_5B_6 Strukturtyp neben Boratombändern auch Ketten auf.^[78,84] In den Strukturen der Monoboride treten nur noch Boratomketten auf. Diese Strukturtypen sind in Abbildung 13 senkrecht zu den Boratomschichten, -bänder bzw. -ketten gezeigt.

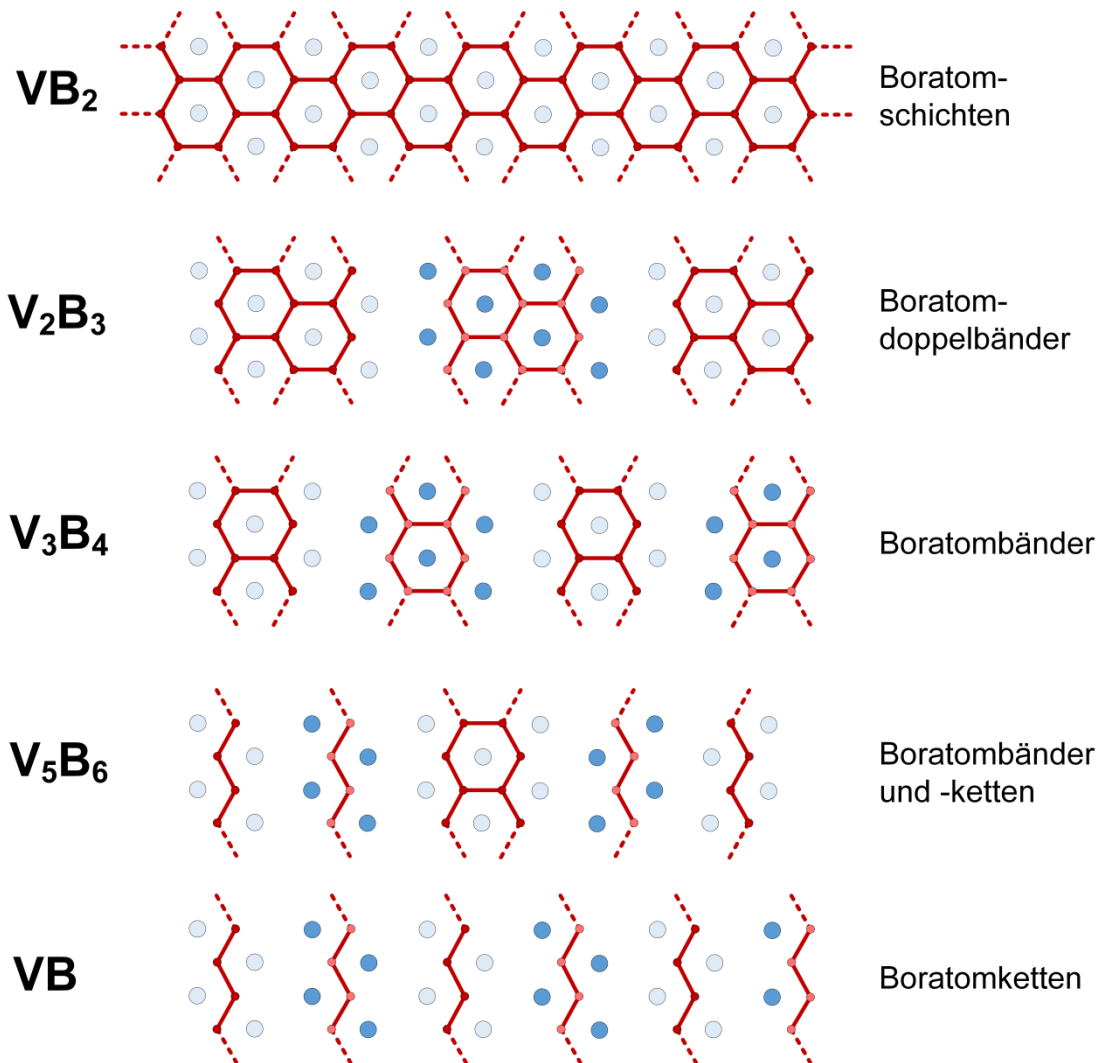


Abbildung 13: Darstellung der Strukturtypen in den Boriden VB_2 , V_2B_3 , V_3B_4 , V_5B_6 und VB (V: blau, B: rot).

Die Monoboride zeigen eine große Strukturvielfalt. Unterschieden werden der CrB-, FeB- und MoB-Strukturtyp. Ursprünglich wurde außerdem TiB im kubischen ZnS-Strukturtyp sowie NaCl-Strukturtyp beschrieben, was sich später als falsch erwies.^[81,85]

Wie aus Tabelle 2 hervor geht, wurde bisher kein Monoborid der 3d-Übergangsmetalle in allen drei Modifikationen kristallisiert. Während TiB^[85] und CoB^[86] nur im FeB-Strukturtyp bekannt sind, nehmen VB^[87] und NiB^[88] lediglich den CrB-Strukturtyp ein. CrB^[89,90] kann sowohl im CrB- (Hochtemperaturmodifikation) als auch im MoB-Strukturtyp (Tieftemperaturmodifikation) kristallisieren. FeB und MnB zeigen neben der Hochtemperatur- β -Modifikation im FeB-Strukturtyp^[91,92] ebenfalls eine Tieftemperatur- α -Modifikation im CrB-Strukturtyp.^[2,93] Die Tieftemperaturphasen wurden erst spät entdeckt und zeigen oft eine Stapelfehlordnung. Hinweise auf den Polymorphismus von MnB waren zunächst in ternären

Boriden gefunden worden,^[90,94,95] bevor die Tieftemperaturphase rein erhalten wurde.^[96] Die mechanochemische Umwandlung von MnB im FeB-Strukturtyp in eine CrB-ähnliche Modifikation von MnB wurde von Yin et al.^[97] beschrieben.

Die drei Strukturtypen der Monoboride sind strukturell verwandt. Sie gehören zu einer Familie von Strukturen, welche auch von intermetallischen Phasen eingenommen wird und große Strukturvielfalt in Form von Stapelvarianten erlaubt.^[98] Den Strukturen ist gemein, dass sie Boratom-zick-zack-Ketten enthalten. Sie unterscheiden sich in deren Ausrichtung (Abbildung 14).

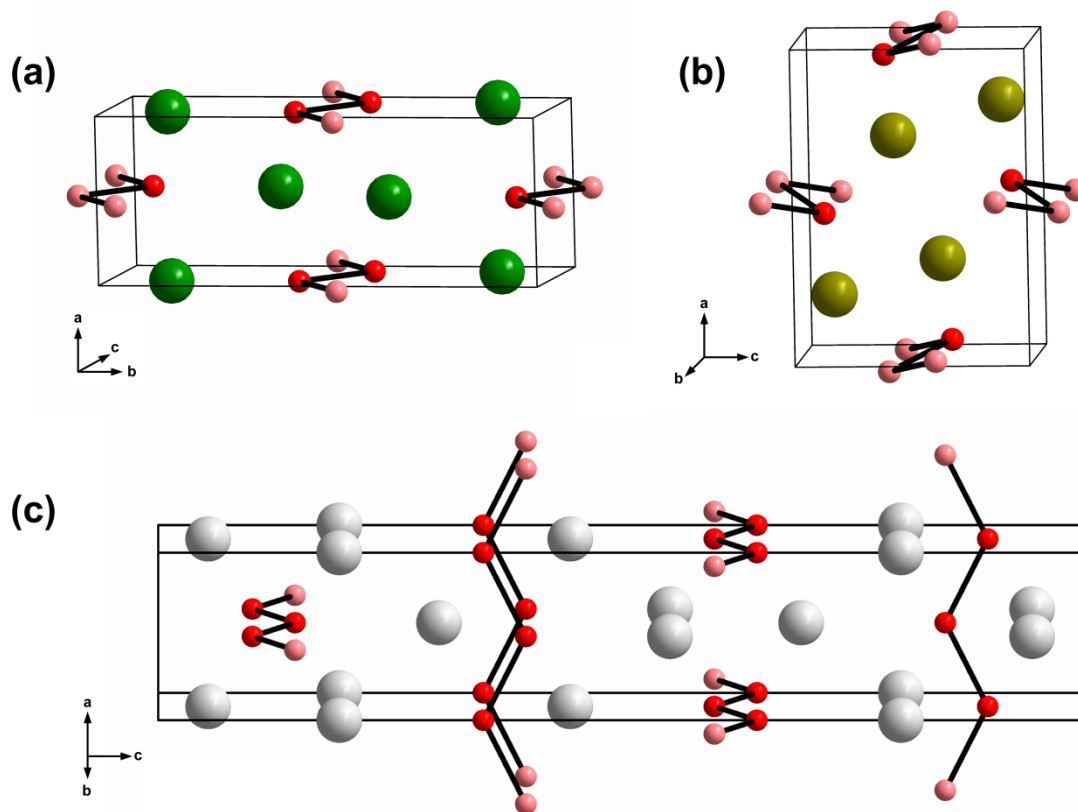


Abbildung 14: Elementarzellen des CrB- (a), FeB- (b) und MoB-Strukturtyps (c) (Cr: dunkelgrün, B: rot, Fe: olivgrün, Mo: hellgrau).

Betrachtet man die Koordinationssphäre der Boratome in den Monoboriden, lassen sich für alle diese Strukturtypen einfach überdachte trigonale Prismen erkennen. Der Abstand des Boratoms zum überkappenden Metallatom unterscheidet die Strukturtypen. Während das Boratom im CrB-Strukturtyp weiter von der überdachten Seite entfernt liegt, nähert sich das Boratom im MoB-Strukturtyp der überdachten Seite an. Im CrB- und MoB-Strukturtyp lassen sich Schichten aus flächenverknüpften M_6 -Prismen erkennen, in denen die Boratomketten durch zwei der rechteckigen Seiten der Prismen verlaufen. Verbunden sind diese Polyederketten über die Dreiecksflächen der Prismen zu Ebenen. Diese Ebenen liegen versetzt gestapelt vor, wobei das überkappende Metallatom aus der nächsten Polyederschicht stammt. Der FeB-Strukturtyp besitzt keine solche Schichtstruktur. Die Polyeder sind untereinander über Flächen und Kanten verknüpft. Dies führt zu einer starken Verzerrung der Polyeder.

Für das Nickelborid Ni_4B_3 sind zwei Modifikationen bekannt.^[99] Die Kristallsysteme sind orthorhombisch bzw. monoklin. Bereits 1959 wurde eine Phasenbreite der orthorhombischen Modifikation festgestellt.^[99] Die Struktur der orthorhombischen Modifikation hat große Ähnlichkeit zum FeB-Strukturtyp. Abbildung 15 zeigt die vergleichbare Sicht entlang der *b*-Achse auf beide Strukturen. Die Modifikation weist neben den über rechteckige Flächen verbundenen Metallprismen ebenfalls Säulen aus über Dreiecksflächen verbundenen Metallprismen auf. Die Prismen sind mit je einem Boratom gefüllt. Während die Boratome in den Prismenketten Zick-zack-Ketten ausbilden, liegen die Boratome in den Prismensäulen einzeln vor.

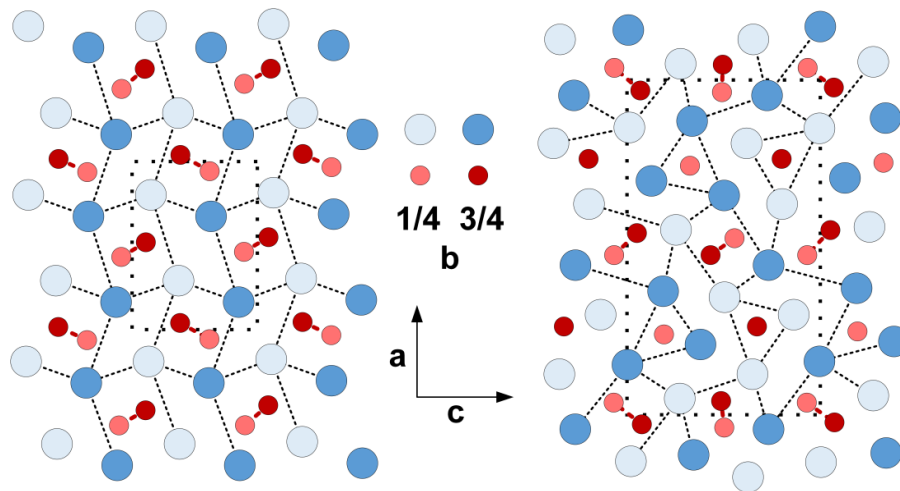


Abbildung 15: Strukturvergleich zwischen dem FeB-Strukturtyp (links) und der Struktur von *o*- Ni_4B_3 (rechts) (M: blau, B: rot).

Boride der Zusammensetzung M_3B_2 wurden beschrieben, ihre Existenz ist jedoch außer im Fall von V_3B_2 umstritten. V_3B_2 nimmt den U_3Si_2 -Strukturtyp ein, in dem die Boratome als Borhanteln vorliegen.^[100]

Ein von Giebelhausen et al.^[101] beschriebenes Ni_3B_2 , für das die Existenz von zwei Modifikationen angenommen wurde, konnte von anderen Autoren nicht bestätigt werden.^[102,103] Die isotype Chromverbindung^[74] wurde ebenfalls nicht bestätigt.^[104] Zur Struktur von Co_3B_2 , welches bisher nur in Phasengemischen identifiziert werden konnte, ist wenig bekannt.^[105] Die Verbindung hat keinen bekannten Strukturtyp und soll in der Raumgruppe $I4/mcm$ ($a = 501,5 \text{ pm}$; $c = 422 \text{ pm}$) kristallisieren, ebenso wie Cr_{13}B_7 ($a = 501,5 \text{ pm}$; $c = 422 \text{ pm}$).

3.1.1.4. 3d-Übergangsmetallboride mit isolierten Boratomen

Das Borid Cr_5B_3 kristallisiert tetragonal in $I4/mcm$ ($a = 546 \text{ pm}$; $c = 1064 \text{ pm}$) im gleichnamigen Strukturtyp.^[104] Das Metallatomuntergitter dieser Verbindungen bietet zwei unterschiedliche Lücken, welche mit isolierten Boratomen gefüllt sind. Pro Formeleinheit liegen außerdem zwei Boratome als B_2 -Hantel vor. Die Boratome sind trigonal-prismatisch koordiniert, wobei Metallatome zwei rechteckige Seiten der Prismen überdachen (Abbildung 16). Das dritte Boratom liegt in einer größeren, quadratisch-antiprismatischen Lücke (Abbildung 16, graues Polyeder). Eine große Anzahl ternärer Borsilicide und Borphosphide

lässt sich durch den Austausch dieses Boratoms mit Silicium- oder Phosphoratom gewinnen.^[2] Die Existenz eines isotypen Vandiumborids wurde von Kudielka et al.^[106] vermutet. Eine theoretische Untersuchung zeigte, dass dieses metastabil sein sollte, aber durch Einbau von Silicium stabilisiert werden könnte.^[107]

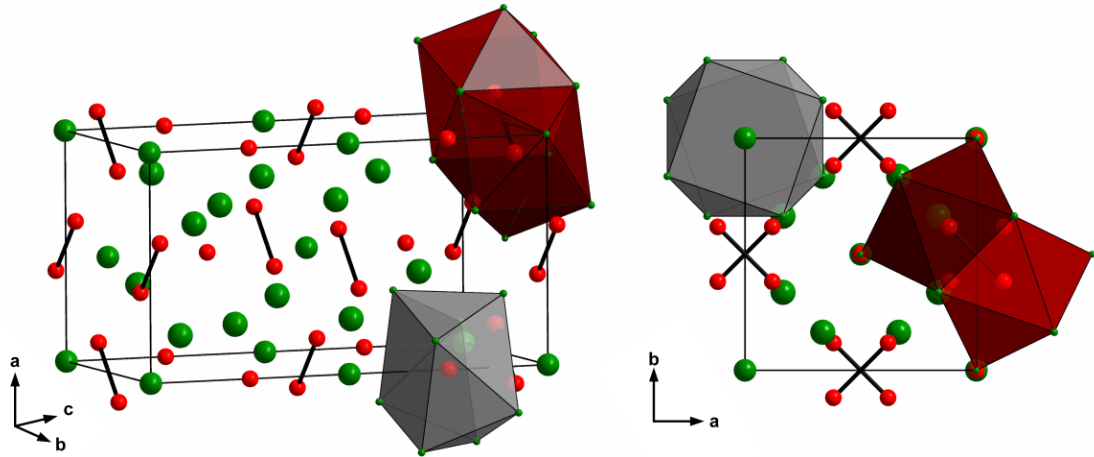


Abbildung 16: Elementarzelle von Cr_5B_3 mit Koordinationspolyedern um die B_2 -Hanteln sowie isolierten B-Atomen. (Cr: dunkelgrün, B: rot).

Die Dimetallboride der Formel M_2B sind für die Metalle von Chrom bis Nickel bekannt.^[2] In den 1930ern wurde von Bjurström^[86,91] die Struktur von Fe_2B , Co_2B und Ni_2B im CuAl_2 -Strukturtyp in der Raumgruppe $I4/mcm$ beschrieben. Im gleichen Zeitraum beschrieben Wever und Müller^[108] die Strukturen von Fe_4B_2 in der Raumgruppe $I\bar{4}2m$. Spätere Arbeiten zeigten jedoch, dass alle Dimetallboride von Cr_2B bis Ni_2B im CuAl_2 -Strukturtyp kristallisieren.^[109,110] Zwei zusätzliche Modifikationen der Boride Mn_2B ^[111] und Cr_2B ^[81] im CuMg_2 -Strukturtyp sind bekannt. Weitere Boride von Mangan und Chrom, insbesondere solche der scheinbaren Zusammensetzung „ M_4B “ sind als Fehlinterpretationen zu betrachten.^[112] Die isolierten Boratome im CuAl_2 -Strukturtyp sind quadratisch-antiprismatisch von Metallatomen umgeben (Abbildung 17). Die M_8 -Antiprismen sind entlang der c-Achse flächen- und innerhalb der a,b-Ebene kantenverknüpft. Im CuMg_2 -Strukturtyp liegen diese Säulen aus Antiprismen gegeneinander verkippt vor.

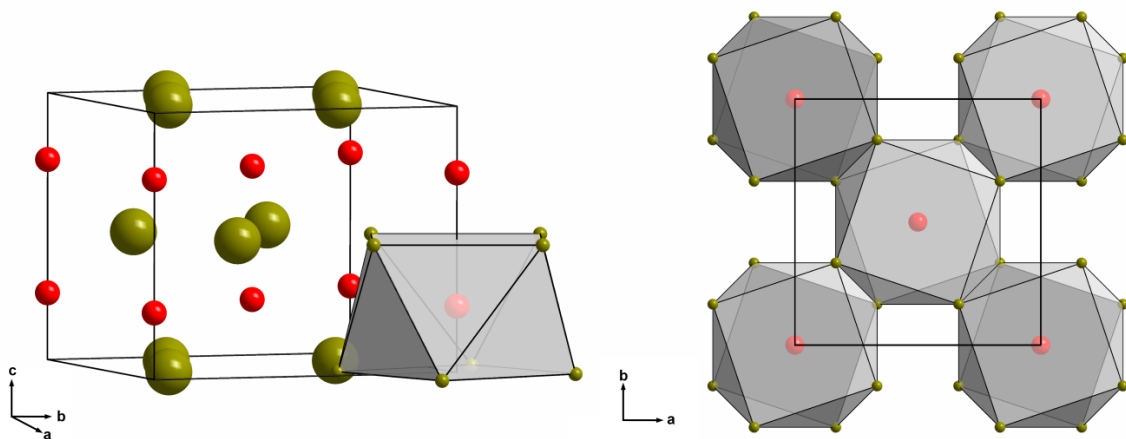


Abbildung 17: Darstellungen der Elementarzelle von Fe_2B (Fe: olivgrün, B: rot) mit hervorgehobener Koordinationssphäre der Boratome.

Ein in Phasengemischen identifiziertes Borid der Zusammensetzung Ni_7B_3 konnte zunächst nicht rein erhalten werden.^[113,114] Die hexagonale Struktur der metastabilen Verbindung wurde von Petrov et al.^[113] dem Th_7Fe_3 -Strukturtyp^[115] zugeordnet. Hofmann et al.^[14] gelang die Synthese in Form von Nanopartikeln und Bestimmung der Struktur, welche sich als eine bis dahin unbekannte Variante des Th_7Fe_3 -Strukturtyps herausstellte (Abbildung 18). Die aus dem Th_7Fe_3 -Strukturtyp bekannten Baueinheiten aus drei kantenverknüpften trigonalen Prismen (Abbildung 18, rot) sind in Ni_7B_3 (Abbildung 18, türkis) fehlgeordnet.

Eisen, Cobalt und Nickel bilden Boride der Zusammensetzung M_3B . Ni_3B und Co_3B kristallisieren im Cementit-Strukturtyp.^[116,117] Die Koordination der isolierten Boratome folgt dem Motiv trigonaler M_6 -Prismen, wobei in dieser Struktur die rechteckigen Flächen der Prismen einfach überdacht sind (Abbildung 19).

Das Eisenborid Fe_3B ist metastabil und kristallisiert im Ni_3P -Strukturtyp.^[118,119] Fe_3B bildet sich neben α -Eisen bei der Kristallisation amorpher Eisen-Bor-Gemische, wobei der Anteil der metastabilen Phase bei erhöhtem Druck ansteigt. Jedoch gibt es Berichte einer weiteren möglichen Modifikation, die im Cementit-Strukturtyp kristallisieren soll.^[120] Bei Untersuchungen von Kristallisationsprozessen amorpher Eisen-Bor-Gemische wurde außerdem wiederholt das Borid $\text{Fe}_{3,5}\text{B}$ beschrieben.^[121,122]

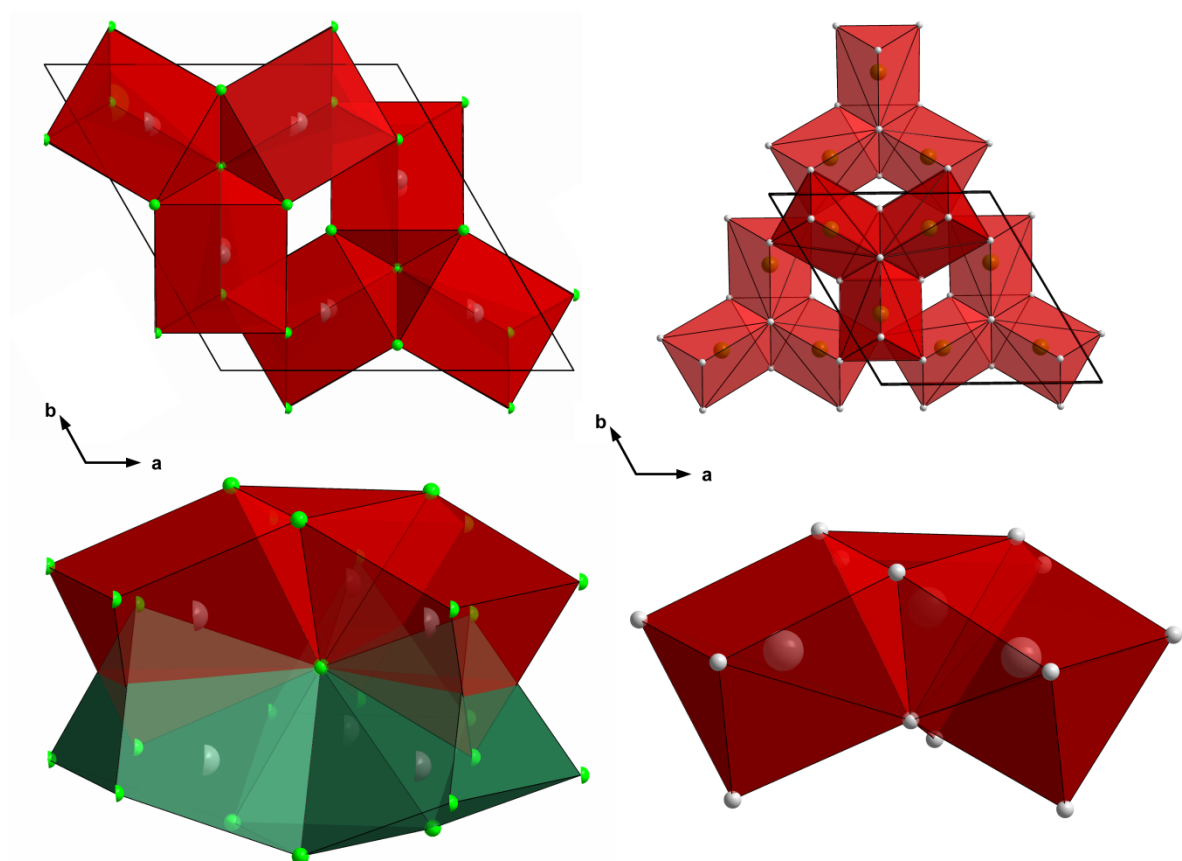


Abbildung 18: Struktur von Ni_7B_3 (l.) und des Th_7Fe_3 -Strukturtyps (r.) (Ni: hellgrün, B: rot, Fe: olivgrün; Th: weiß).

Zuletzt seien noch die τ -Boride der Zusammensetzung $M_{23}B_6$ im $Cr_{23}C_6$ -Strukturtyp genannt. Obwohl diese in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ kristallisierenden Boride bereits seit langem bekannt sind, wurden zunächst nur ternäre Boride der Metalle Eisen, Cobalt und Nickel synthetisiert. Die Verbindungen $Ni_{23}B_6$ und $Fe_{23}B_6$ mussten stets durch Substitution von bis zu drei Metallatomen pro Formeleinheit durch andere Metalle stabilisiert werden^[123] oder wurden eingebettet in erstarrten Schmelzen gefunden.^[121,124] Als erstes und bisher einziges binäres Borid mit dieser Struktur wurde $Co_{23}B_6$ synthetisiert.^[125]

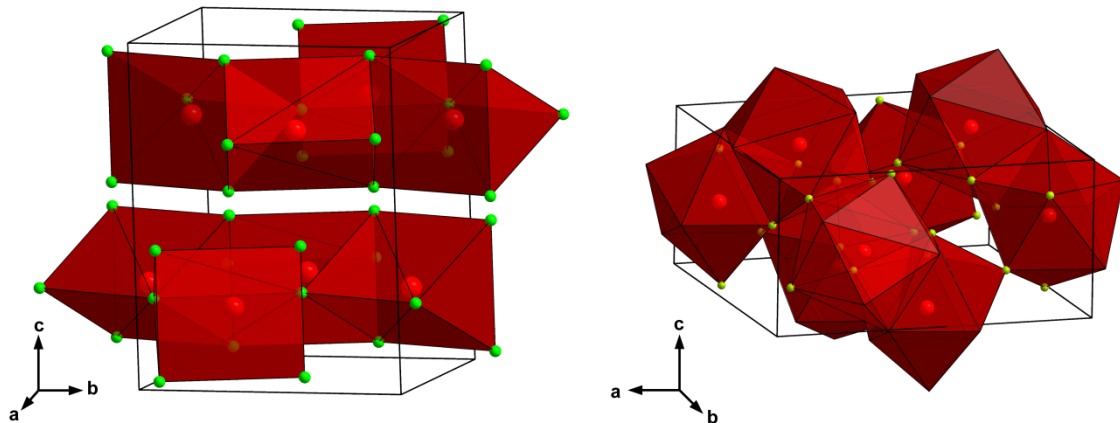


Abbildung 19: Struktur von Ni_3B (l.) und Fe_3B (r.) im Ni_3P -Strukturtyp (Ni: hellgrün, B: rot, Fe: olivegrün).

3.1.2. Magnetische Eigenschaften ausgewählter 3d-Übergangsmetallboride

3.1.2.1. Diboride: TiB_2 , VB_2 und CrB_2

Barnes und Creel^[126] wiesen 1969 für CrB_2 antiferromagnetisches Verhalten unterhalb 88 K nach. Darauf folgten systematische Untersuchungen von Castaing et al.^[127–129] zu TiB_2 und VB_2 (paramagnetisch) sowie CrB_2 (antiferromagnetisch mit $T_N = 85-86$ K) und deren ternären Mischphasen. Für CrB_2 wurde ein geringes magnetisches Moment unterhalb 85 K einem möglichen itineranten Spinmagnetismus mit anhaltenden Spinfluktuationen in der Nähe des magnetischen Zustands zugeschrieben.

An Einkristallen von CrB_2 wurde von Tanaka et al.^[130] die Néel-Temperatur zu 88 K bestimmt. Neutronenbeugungsexperimente an Einkristallen von CrB_2 weisen auf eine helikale magnetische Struktur hin.^[131] ^{11}B -NMR-Untersuchungen^[132,133] zufolge können Spinfluktuation und lokalisierte Spinzustände ausgeschlossen werden. Die Curie-Weiss-Konstante von ca. -900 K weist auf große Elektron-Elektron-Wechselwirkungen hin. Da die NMR-Untersuchungen nicht zur angenommenen helikalen magnetischen Struktur passten, untersuchten Michioka et al.^[134] die Hyperfeinaufspaltung und folgerten das Vorliegen einer inkommensurablen und einer kommensurablen lokalen magnetischen Struktur unterhalb der Néel-Temperatur.

2014 untersuchten Bauer et al.^[135] erneut die Tieftemperatureigenschaften an Einkristallen von CrB_2 . Unter anderem bestimmten sie eine schwache magnetische Anisotropie in der Vorzugsebene, welche auf eine antiferromagnetische Spinfluktuation in a - c -Ebene hinweisen soll. Das hohe Verhältnis von Curie-Weiss-Konstante ($\Theta = -750 \pm 50$ K) zur Néel-Temperatur

($T_N = 88,5$ K) von 8,5 wurde als Anzeichen für geometrische Spinfustration in der magnetischen Struktur beschrieben. Auf Grund der schwachen Feldabhängigkeit schließen sich Bauer et al. der Annahme von itinerantem Antiferromagnetismus bei CrB_2 an. Sie bezeichnen das Diborid als das bisher beste Beispiel für diese seltene Eigenschaft.

3.1.2.2. Monoboride: MnB, FeB und CoB

MnB wurde bereits 1907 durch Wedekind^[136] als ferromagnetische Phase mit hoher Koerzitivfeldstärke beschrieben. MnB zeigt mit $1,9 \mu_B$ pro Formeleinheit die höchste Sättigungsmagnetisierung der Monoboride.^[138] FeB hat eine Sättigungsmagnetisierung von $1,12 \mu_B$ pro Formeleinheit.^[137] Lundquist und Myers^[137] stellten in den 1960er Jahren Vergleiche der magnetischen Eigenschaften der ferromagnetischen Boride MnB ($T_C = 578$ K), FeB ($T_C = 594$ K), und CoB ($T_C = 477$ K) an. Cadeville und Meyer schlossen jedoch Ferromagnetismus im Fall des CoB mittels NMR-Untersuchungen aus.^[139] Aktuelle Untersuchungen von MnB-Volumenproben geben die Curie-Temperatur und Sättigungsmagnetisierung mit 579 K und $113 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ^[140] bzw. 576 ± 1 K und $141 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ^[9] an. Diesen gegenüber steht jedoch die Untersuchung von Ma et al., welche mittels DSC und magnetischen Messungen an Proben aus Hochdruckexperimenten die Curie-Temperatur zu 546,3 K, die Sättigungsmagnetisierung zu $155,5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ und die Koerzitivfeldstärke zu 15,9 Oe bestimmten.^[141]

Da die Monoboride FeB und MnB auch im CrB-Strukturtyp vorliegen können, wurden die magnetischen Eigenschaften dieser Modifikationen ebenfalls untersucht. Barinov et al.^[142] bestimmten die Curie-Temperatur ($T_C = 580$ K) von mechanochemisch hergestelltem α -FeB. Die Sättigungsmagnetisierung von α -FeB ($1,09 \mu_B$ pro Formeleinheit bei 4 K) liegt mit $83 \text{ Am}^2/\text{kg}$ bei 290 K nah an der von β -FeB mit $80 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Bei Mößbaueruntersuchungen zeigten diese Proben eine geringere magnetische Dipolaufspaltung.^[94,143] Die Neigung der magnetischen Spins gegen die Hauptachse (b -Richtung) steigt von 20° bei β -FeB auf 39° bei α -FeB.

Rades et al.^[144] untersuchten den partikelgrößen- und kristallisationsgradabhängigen Magnetismus von α -FeB. Partikel mit einem Durchmesser kleiner 10 nm zeigten eine größere Koerzitivfeldstärke als größere Partikel bei 5 K und Superparamagnetismus bei 300 K.

Im Gegensatz zu den sich ähnelnden Charakteristika der verschiedenen FeB-Modifikationen unterscheiden sich die MnB-Modifikationen in ihren Eigenschaften. Yin et al.^[97] untersuchten die magnetischen Eigenschaften von mechanochemisch hergestellten Proben von nanoskaligem MnB mit einer CrB-ähnlichen Struktur. Die Proben weisen bei 300 K eine Koerzitivfeldstärke von ca. 4 kA/m auf, was an ihrer nicht definierten Partikelgröße liegen könnte. Die Sättigungsmagnetisierung liegt jedoch bei ca. $50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ und ist damit signifikant geringer als die Sättigungsmagnetisierung von MnB im FeB-Strukturtyp.

3.1.2.3. Dimetallboride und Eisenborsilicid: Fe₂B, Co₂B, Ni₂B und Fe₅SiB₂

Die magnetokristalline Anisotropie in Dimetallboriden von Eisen, Cobalt und Nickel wurde von Iga an Einkristallen untersucht. Neben den binären Boriden Fe_2B ^[145] und Co_2B ^[146] wurden auch die Mischkristallreihen $(\text{Fe/Ni})_2\text{B}$,^[147] $(\text{Fe/Co})_2\text{B}$ und $(\text{Ni/Co})_2\text{B}$ ^[148] beschrieben. Die tetragonalen Boride Co_2B und Fe_2B zeigen Ferromagnetismus mit einer negativen, uniaxialen magnetokristallinen Anisotropiekonstante K_1 bei Raumtemperatur. Das Borid Ni_2B

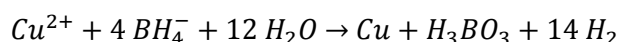
weist keinen kooperativen Magnetismus auf^[149] und der Einbau von Nickel in Fe₂B oder Co₂B reduziert die Sättigungsmagnetisierung der Verbindungen.^[147] Der Übergang von binären zu ternären Boriden ergab einen Wechsel von *easy plane*- zu *easy axis*-Anisotropie. Die uniaxiale Anisotropie in (Fe/Co)₂B wurde für die Zusammensetzung von (Fe_{0,7}Co_{0,3})₂B von Iga als maximal bezeichnet.^[148] 2014 wurde (Fe_{0,7}Co_{0,3})₂B erneut auf seine magnetokristalline Anisotropie hin untersucht. Kuz'min et al.^[150] beschrieben es als Beispielverbindung für marktfähige lanthanidfreie Permanentmagnetmaterialien und bestimmten K₁ zu 0,42 MJm⁻³ bei 300 K, was mit den Ergebnissen von Iga vergleichbar ist.

3.1.3. Tetrahydridoborate als Vorläuferverbindungen für 3d-Übergangsmetallboride

3.1.3.1. Verwendung von Tetrahydridoboraten als Reduktionsmittel

Die Chemie der Tetrahydridoborate wurde von H. C. Brown (Nobelpreis für Chemie 1979) und H. I. Schlesinger in den 1940ern und 1950ern begründet.^[156] Besonderes Interesse weckten die Tetrahydridoborate der Alkalimetalle. Natriumtetrahydridoborat, welches zudem ein mögliches Wasserstoffspeichermedium darstellt,^[157] hydrolysiert pH-abhängig.^[158] Die Hydrolyse kann durch Säuren und Metallkationen katalysiert werden.^[159] Hierbei fallen je nach Metallkation und Lösungsmittel schwarze Niederschläge an. Diese können für Reaktionen, wie zum Beispiel Hydrierungen, katalytisch wirken. Das Reduktionspotential von NaBH₄ gegen die Wasserstoffstandardelektrode beträgt -1,24 V bei pH 14 und -0,48 V bei pH 0.^[10] Durch Reduktion von Metallkationen der Platin-Gruppe erhaltene Pulver wurden als aus feinen Metallpartikeln bestehend beschrieben.^[160]

Edelmetallkationen (z. B. Pt²⁺, Au³⁺, Ag⁺, Cu²⁺)^[160,161] können in wässriger Lösung mittels Tetrahydridoboraten zu Nanopartikeln der Elemente reduziert werden:



Für weniger edle Metalle (z. B.: Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺)^[162] wiesen bereits Schlesinger und Brown^[159] nach, dass die gefällten Produkte Bor enthalten, wenn auch zunächst keine genaue Bestimmung der Phasen möglich war (siehe 3.1.3.2). Versuche in organischen Lösungsmitteln mit Lithiumtetrahydridoborat als Reduktionsmittel zeigten ähnliche Resultate.^[156,163,164]

Die grundlegenden Arbeiten von Wonterghem et al.^[165] als auch Glavee et al.^[161,166–169] an eisen-, cobalt- und nickelhaltigen Niederschlägen zeigten die Auswirkung der Fällungsparameter auf die Präzipitate. Die Autoren lagerten die Niederschläge aus, um sie zu kristallisieren.

Die Reduktion von Scandium-, Titan-, Vanadium- und Chromionen in wässrigen Lösungen mittels Tetrahydridoboraten wurde bislang nicht beschrieben. Mangan(II)-Kationen wurden von Schlesinger et al.^[159] als reduzierbar bezeichnet, wobei die Identität des erhaltenen Niederschlags nicht ermittelt wurde.

Kürzlich wurde von Portehault et al.^[170] ein eutektisches Gemisch von LiCl/KCl als geeignetes Synthesemedium beschrieben. So konnten FeB, Mn₂B (mit Spuren von MnB) und eine Reihe von Nickelboriden^[171] synthetisiert werden. Nanoskaliges VB₂ und TiB₂ wurden von

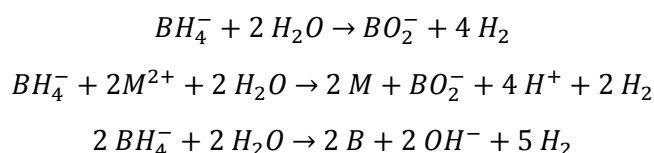
Terlan et al.^[172,173] erhalten. Jedoch entstehen die Nanopartikel in einer Salzmatrix, welche nach der Reaktion mit Wasser entfernt werden muss.

3.1.3.2. Reduktion von Fe^{2+/3+}, Co²⁺ und Ni²⁺ mit Tetrahydridoboraten in Wasser

Die Reduktion von gelösten Ionen der Metalle Eisen, Cobalt und Nickel mittels Tetrahydridoboraten erlaubt einen einfachen Zugang zu amorphen, borhaltigen Niederschlägen, die katalytisch wirksam sein können. Besonders Interesse gilt amorphen Co-B-Pulvern wegen ihrer katalytischen Eigenschaften bei verschiedenen Reaktionen.^[156,167,168,174–179] Im Jahr 2016 wurden Niederschläge beschrieben, die eine außergewöhnlich hohe katalytische Aktivität für die Sauerstoffbildung bei der elektrochemischen Wasserspaltung zeigten.^[11] Die Synthese dieser amorphen Boride und deren Kristallisation ist abhängig von Syntheseparametern wie Temperatur, Konzentration der Edukte, Zugabeprotokoll, pH-Wert, Wassermenge und Gegenanionen. Sie ist aber auch vom Metallkation und dessen Ladung abhängig. Zum Beispiel werden unterschiedliche Niederschläge bei der Reduktion von Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen gewonnen^[169] und die Reduktion von Cobalt(II)- bzw. Nickel(II)-Ionen in saurem Medium führt zu elementarem Cobalt und Nickel.^[180] Dieses Kapitel fasst im Folgenden die bisherigen Erkenntnisse zu dieser Synthesemethode und ihrer Abhängigkeit von Reaktionsparametern zusammen, zunächst für das Element Cobalt, dann Nickel und Eisen.

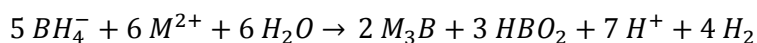
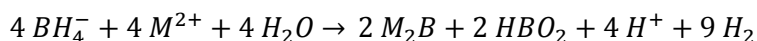
Basierend auf den bei der Reduktion von Cobalt(II)-Ionen freiwerdenden Gasmengen und den Änderungen des pH-Werts wurden mehrere Vorschläge für Reaktionsgleichungen publiziert.^[177,181] Während der Reaktion fällt der pH-Wert zunächst, steigt aber durch Hydrolyse des Tetrahydridoborats wieder an.^[159,182]

Shen et al.^[183] publizierten folgende Reaktionsgleichungen für die Reduktion von Metall(II)-salzen:



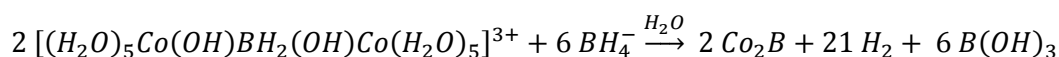
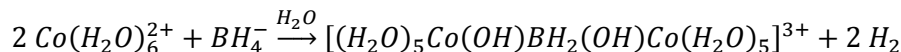
Die Zusammensetzung des schwarzen, feinen Niederschlags wurde kontrovers diskutiert.^[10] Das Cobalt-zu-Bor-Verhältnis des Niederschlags wurde bereits von Schlesinger et al. zu ca. zwei bestimmt, weshalb Co₂B als Produkt angenommen wurde.^[159] Das Verhältnis von Cobalt und Bor ist jedoch kein eindeutiger Hinweis auf die vorliegende Phase, da es keine Aussage über Struktur und Bindungsverhältnisse erlaubt. Als Produkte wurden deshalb verschiedene Cobaltboride Co_xB (mit x = 1, 2, 3),^[11,159,166,167,182,184–193] aber auch borierte Cobaltnanopartikel Co-B,^[162,165,194–202] Cobaltborate^[167] und Mischungen von Cobalt- und Bornanopartikeln^[203] angenommen. Maybury et al. beschrieben den Niederschlag als Einlagerungsverbindung der Zusammensetzung (Co₂B)₅·H₃.^[192]

Shen et al.^[183] erklären die Bildung unterschiedlicher Boride mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Teilreaktionen:

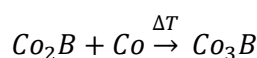


Untersuchungen des luftempfindlichen Niederschlags mittels Elektronenmikroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie deuteten auf das Vorhandensein von Cobaltoxiden oder -boraten auf der Oberfläche der Partikel hin, was möglicherweise zur Agglomeratbildung beiträgt.^[162,185,187,204] Diese Spezies könnten jedoch auch bei der Probenpräparation entstanden sein.^[10] Die nanopartikulären Niederschläge sind im trockenen Zustand leicht oxidierbar. Oberflächensensitive Methoden wie Röntgenphotoelektronenspektroskopie erlauben keine Aussage über das Innere der Partikelagglomerate.

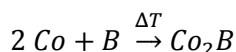
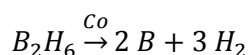
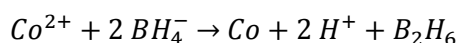
Die Niederschläge lassen sich thermisch nachbehandeln, wobei entweder die Kristallisation der amorphen Phase oder eine Reaktion stattfinden kann.^[165] Niedrigere Temperaturen (300 - 500 °C) führen zur Bildung von Boriden (Co_2B ,^[162,166,167,182,186] Co_3B ^[162,182,205]), während bei höheren Temperaturen elementares Cobalt entsteht. Elementares Bor konnte diffraktometrisch nicht nachgewiesen werden. Elementares Cobalt und Boride konnten in Gemischen erhalten werden. Hervorgehoben sei hier die Arbeit von Glavee et al.^[167], in welcher die Bildung von Co_2B als Hauptprodukt mit der thermischen Zersetzung eines zweikernigen Komplexes begründet wird. Dies weist auf einen Einfluss der Spezies in Lösung auf die Zusammensetzung des Präzipitats hin:



Die Bildung von Co_3B wurde in diesen Untersuchungen durch eine Reaktion von Co_2B mit Co bei der Temperaturnachbehandlung erklärt:^[167]

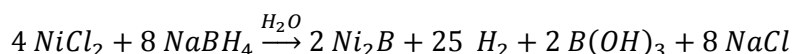


Die Bildung von Boriden bei der thermischen Behandlung der Proben ist jedoch kein eindeutiger Hinweis auf das Vorliegen einer amorphen borhaltigen Cobaltphase oder Co_xB_y . Mochalov et al.^[203,206] wiesen darauf hin, dass durch das Auslagern der Proben eine Reaktion zwischen metallischen Cobaltnanopartikeln und Bornanopartikeln zur Bildung von Boriden führen könne. Sie formulierten hierzu:



Holbrook und Twist^[196] sowie Kaufman und San^[198] schlugen eine Reaktion des elementar gefällten Cobalts mit freiwerdendem Boran vor, bei der sich an der Oberfläche borierte Cobaltanopartikel bilden könnten. Diese borreichen Schichten reagieren dann bei hohen Temperaturen mit dem Metallkern zu Boridnanopartikeln.

Wird statt einer Cobalt(II)-Verbindung eine Nickel(II)-Verbindung verwendet, bildet sich ebenfalls ein feiner Niederschlag,^[16,161,177,183,207–211] welcher röntgenamorph ist. Im Gegensatz zum Co-B-Niederschlag, welcher ferromagnetisch ist, zeigt der Ni-B-Niederschlag paramagnetisches Verhalten.^[162] Der Niederschlag wird als amorphes Nickelborid Ni_xB (x = 2, 3)^[16,161,212] oder borierte Nickelpartikel Ni-B^[162] beschrieben. XAFS-Untersuchungen legen den Schluss nahe, dass der amorphe Niederschlag homogen ist.^[213] Die Niederschläge können kristallisiert werden. Bei den kristallinen Phasen handelt es sich um Boride (Ni₂B,^[161,214,215] Ni₃B,^[16,162,212,216,217] Ni₇B₃^[14]) und elementares Nickel.^[180] Häufig treten Phasengemische auf. Während Glavee et al.^[161] das Produkt eines bei 400 °C nachbehandelten Niederschlags als Ni₂B beschreiben,

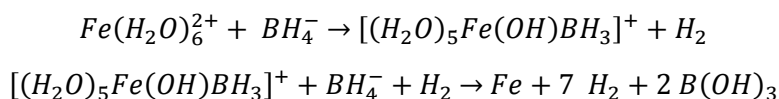


beobachteten Kapfenberger et al.^[16] unter gleichen Bedingungen die Synthese von Ni₃B. Mit temperaturabhängigen röntgendiffraktometrischen Untersuchungen und DSC-^[12,16] sowie XAFS-Messungen^[213] wurde die Kristallisationstemperatur für Ni₃B zu 323 °C^[16] bzw. 300 °C bestimmt.^[213] Oberhalb 457 °C konnte die Bildung von Nickel beobachtet werden. Flechon und Kuhnast^[218] bestimmten einen Temperaturbereich von 400 bis 420 °C, in dem als Nebenphasen Ni₂B und Ni₄B₃ auftraten. Die XAFS-Untersuchungen wiesen bereits bei 300 °C auf die Bildung von Nickelnanopartikeln sowie eine Zersetzung des Borids bei 500 °C hin.^[219] Zwischen 320 und 375 °C entsteht die Phase Ni₇B₃, welche metastabil ist.^[14] Die Zusammensetzung der Nickelboride ist demnach stark von den Synthese- und Auslagerungsbedingungen abhängig.

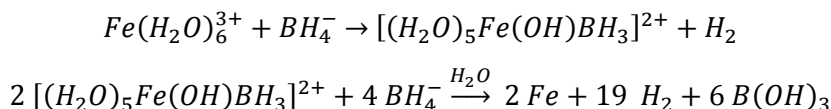
Die Synthese der Ni₃B-Nanopartikel wurde außerdem in Gegenwart von Peptiden durchgeführt, wobei spezifisch bindende Peptide für amorphes sowie kristallines Ni₃B identifiziert werden konnten.^[212]

Die Reduktion von Eisen(II)- und Eisen(III)-kationen mit Tetrahydridoboraten in Wasser führt zu nicht vollständig amorphen Niederschlägen.^[169,177,183,201,220–227] Die Produkte enthalten bereits nach der Synthese neben amorphen Eisenboriden Fe_xB^[169] oder borierten Fe-B-Eisenpartikeln^[162] Spuren kristallinen α-Eisens. Werden die Niederschläge thermisch behandelt, treten neben α-Eisen auch Boride (Fe₂B,^[162,169,228] Fe₃B,^[162] Fe₂₃B₆) auf. Die Synthese- und Auslagerungsbedingungen nehmen Einfluss auf das Phasengemisch.^[162,169,229] Linderoth et al.^[230] fällten ein amorphes Pulver durch Reduktion von Eisen(II)-Kationen mit Kaliumtetrahydridoborat und untersuchten die Strukturrelaxation bei ca. 250 °C und die Kristallisation von Fe₂B und α-Fe bei ca. 440 °C. Jiang et al.^[231] identifizierten als kristallines Reaktionsprodukt ebenfalls Fe₃B.

Die Synthese von elementarem Eisen durch direkte Zersetzung eines einkernigen Komplexes beschrieben Glavee et al.^[169] mit:



Nach Glavee et al.^[169] läuft für Fe^{3+} eine vergleichbare Reaktion ab:



Die Bildung von Eisenboriden ist stark pH-abhängig. Linderoth und Mørup^[201,221,232] konnten zeigen, dass sich lediglich im pH-Bereich von 5 bis 8 amorphes Eisenborid bildet. Bei niedrigerem oder höherem pH-Wert bilden sich Eisen bzw. Eisenhydroxid. Ähnliche Ergebnisse konnten für nickelhaltige Niederschläge erhalten werden.^[208]

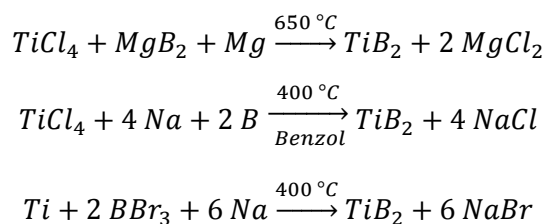
Die Coreduktion verschiedener Kationen der Übergangsmetalle mittels Tetrahydridoboraten in wässrigen Medien führt zu amorphen Niederschlägen, deren Zusammensetzungen oft lediglich per EDS oder Elementaranalyse bestimmt wurden. Die Vielfalt der in der Literatur beschriebenen Systeme erstreckt sich von Fe-Co-B^[232–245] über Fe-M-B mit M = Cr, Mn, Ni, Zr, Nd, W^[165,241,242,246–256], Ni-M-B mit M = Cr, Mn, Co, Mo, Cu, Zn, W, La^[257–264], Co-M-B mit M = Cu, Cr, W, Zr, Mo^[254,265–267] und Ni-Co-M-B mit M = Mo, W.^[268,269] Die Phasenzusammensetzung der Niederschläge konnte nicht bestimmt werden. An Nanopartikeln ternärer Boride wurden bisher keine kristallographischen Untersuchungen durchgeführt.

3.1.4. *Bottom-up*-Synthesen von nanoskaligen 3d-Übergangsmetallboriden

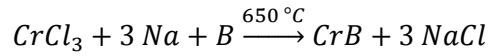
3.1.4.1. Synthese von Nanopartikeln der Diboride TiB_2 , VB_2 und CrB_2

Die Diboride TiB_2 ,^[270–273] VB_2 ^[270] und CrB_2 ^[274] können durch chemische Gasphasenabscheidung als Filme und als Nanopartikel abgeschieden werden. Als Vorläuferverbindungen werden sowohl Metall- und Borhalogenide als auch Metallborhydridkomplexe verwendet.

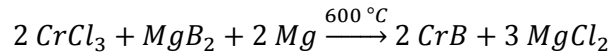
Titandiborid-Nanopartikel wurden aus einer Schmelze von Titan, Kupfer und Bor abgeschieden.^[275] Auch die direkte Umsetzung von Titan(IV)-chlorid mit Magnesiumdiborid und Magnesium^[276] oder Natrium und Bor^[277] bei Temperaturen um 400–650 °C in Autoklaven führte zu TiB_2 -Nanopartikeln. Außerdem lässt sich Titan mit Borbromid und Natrium zu TiB_2 umsetzen:^[278]



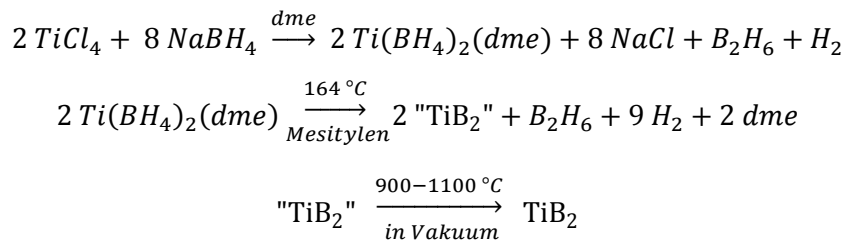
Im Gegensatz hierzu erhielten Ma et al.^[279] bei der Umsetzung von CrCl_3 mit Na und Bor in AlCl_3 -Schmelzen in Autoklaven bei 650 °C Nanostäbe aus CrB statt CrB_2 :



Ebenso führte die von Qin et al.^[280] durchgeführte Umsetzung von MgB_2 und Mg mit CrCl_3 nicht zu CrB_2 -, sondern zu CrB-Nanopartikeln nach der Gleichung:

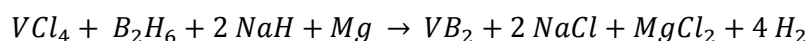
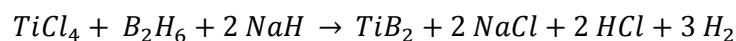
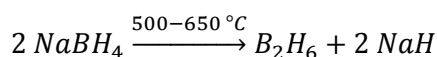


Die Synthese von TiB_2 - und VB_2 -Nanopartikeln unter Verwendung von Tetrahydridoboraten ist ebenfalls bekannt. Nanoskaliges TiB_2 wurde durch Umsetzung von TiCl_4 mit NaBH_4 aus Diglykoldimethylether^[281] oder 1,2-Dimethyloxan (dme)^[282,283] und anschließender Temperaturnachbehandlung bei 900 - 1100 °C erhalten. Die Bildung des Diborids wurde auf den thermischen Zerfall eines Titantetrahydridoborats zurückgeführt:

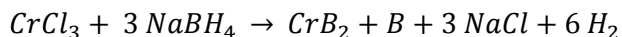


Salzschmelzen lassen sich ebenfalls als Lösungsmittel für solche Reaktionen verwenden. Eutektische Gemische von LiCl und NaCl wurden zur Umsetzung von Metallchloriden und NaBH_4 eingesetzt.^[172,173] So erhaltenes Titandiborid zeigte, wie auch aus Diglykoldimethylether präzipitiertes,^[281] eine Phasenbreite.

Titandiborid lässt sich außerdem durch Reaktion von TiCl_4 und NaBH_4 in geschlossenen Stahlreaktoren bei Temperaturen über 500 °C unter hohen Drücken von bis zu 10 MPa als Nanopulver erhalten,^[284,285] ebenso Vanadiumdiborid.^[286] Als Mechanismus wird die thermische Zersetzung von NaBH_4 mit anschließender Reduktion des Metallhalogenids durch freiwerdendes Boran (eigentlich Diboran) angenommen:



Diese Umsetzung ist für Chrom(III)-chlorid von Sterlyadkina et al.^[287] sowie Volkov et al.^[288] ebenfalls beschrieben worden, allerdings ist auf Basis dieser Arbeiten keine Aussage über das Vorliegen von Nanopartikeln möglich:

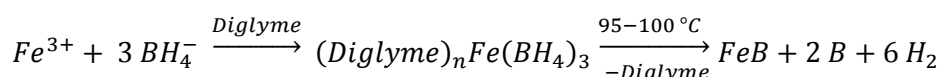


Jedoch können CrB- sowie CrB₂-Nanopartikel mit *semi-bottom-up* Methoden durch Temperaturbehandlung (400-600 °C für CrB und 1000 °C für CrB₂) von Bornanopartikeln, welche mit Chrom(III)-acetat beschichtet wurden, erhalten werden.^[289] Torabi et al.^[290] synthetisierten CrB₂ durch Umsetzung von B₂O₃, Cr₂O₃ und Mg in einer Kugelmühle. Ähnliche Synthesewege sind unter anderem für TiB₂ und VB₂ aus AlCl₃-Schmelzen unter mechanochemischer Reaktion der Chloride mit Tetrahydridoboraten und Hydriden bekannt.^[291]

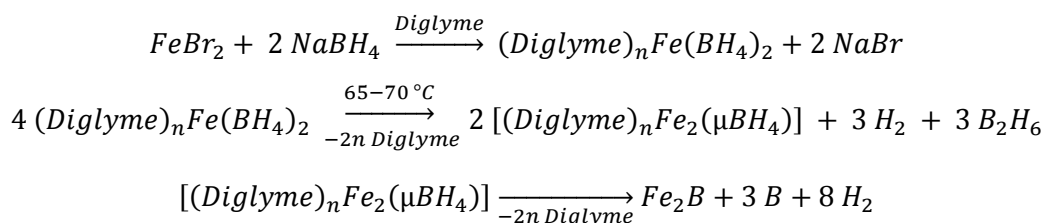
3.1.4.2. Synthese von Nanopartikeln der Monoboride MnB, FeB und CoB

Schaeffer et al. setzten Eisen(III)-chlorid mit LiBH₄ in Diethylether bei Raumtemperatur und -40 °C um.^[164] Bei Raumtemperatur erhielten sie einen schwarzen, borhaltigen Niederschlag, während das bei tiefen Temperaturen erhaltene Reaktionsprodukt als Eisen(II)-tetrahydridoborat beschrieben wurde.

Glavee et al.^[169] nutzten Diglykoldimethylether (Diglyme) als Lösungsmittel und identifizierten den borhaltigen Niederschlag mittels Röntgenbeugung als FeB. Die Autoren formulieren für die Bildung von FeB die Zersetzung eines Eisen(III)-Komplexes unter wasserfreien Bedingungen:



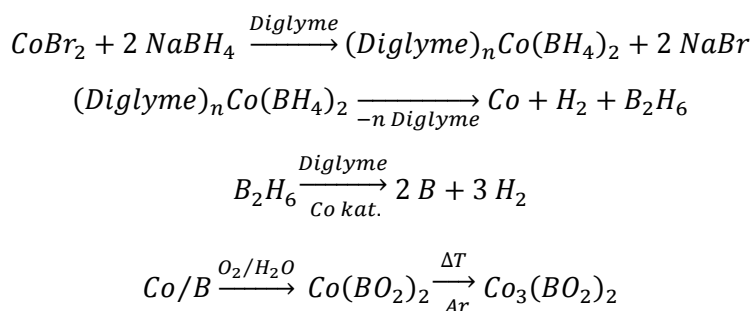
Bei der Reduktion von Eisen(II)-Komplexen unter ansonsten gleichen Bedingungen soll nach Glavee et al.^[169] jedoch über einen zweikernigen Komplex als Intermediat Fe₂B entstehen:



Zugabe von Wasser führt bei der Reduktion von Eisen(II)-ionen unter sonst gleichen Bedingungen mit steigender Wassermenge zum Wechsel des Hauptprodukts von Fe₂B zu α-Fe. Als Nebenphase tritt Fe₂₃B₆ auf.^[169]

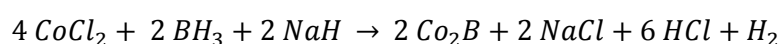
Rades et al.^[15] synthetisierten ebenfalls FeB-Nanopartikel und untersuchten den Kristallisationsprozess. Die Synthese erfolgte mittels LiBH₄ in trockenem Diethylenglykoldibutylether in Argonatmosphäre. Der amorphe Niederschlag wurde mittels EXAFS und XANES untersucht, wobei um die Eisenatome eine Nahordnung ähnlich der in kristallinem FeB nachgewiesen werden konnte, wodurch die Bildung eines amorphen Borids bereits während der Fällung bewiesen wurde. Die bei 1050 °C kristallisierten Proben zeigten Diffraktogramme analog der α-Phase von FeB, und konnten durch Nachbehandlung bei 1500 °C in die β-Phase umgewandelt werden. Ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme mit den Ergebnissen von Glavee et al.^[169] lässt den Schluss zu, dass in beiden Arbeiten die Tieftemperaturphase α-FeB als Produkt entstand. Die von Rades et al.^[15] gefällten α-FeB-Nanopartikel zeigten Stapelfehlordnung. Stapelfehler wurden ebenfalls von Gouget et al.^[171] an NiB-Nanopartikeln beobachtet. Gouget et al.^[171] führten dies auf die anisotrope Kristallstruktur der Monoboride zurück. Die Form der Nanopartikel, verhältnismäßig große Kugeln, sei ein Anzeichen auf geschmolzene Nanotropfen der amorphen Boride. Die Autoren wiesen darauf hin, dass Monoboride verhältnismäßig moderate Schmelzpunkte haben, welche in der Regel bei Nanopartikeln niedriger als im Volumenmaterial sind. Bei der Kristallisation sei nun jedoch der Habitus der Nanokristallite durch die isotrope Tropfenform vorgegeben, was zu Spannungen und Fehlordnungen führe.

Stewart und Schaeffer^[163] kondensierten Diethylether auf eine Mischung von CoCl₂ und LiBH₄. Bei Raumtemperatur bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der sich in Methanol zu Co umsetzte. Die Reduktion von Cobalt(II)-ionen mit NaBH₄ in Diglykoldimethylether wurde von Glavee et al.^[166] systematisch untersucht. Als Produkt konnte nach der Behandlung der Niederschläge bei 500 °C unter Schutzgas jedoch kein Borid nachgewiesen werden. Als Produkt wurde lediglich elementares Cobalt identifiziert. Wurde die Temperaturnachbehandlung an Luft durchgeführt, bildete sich Cobaltborat. Daraus folgerten die Autoren, dass zunächst amorphes Bor entstanden war. Auf den Beobachtungen von Glavee et al.^[166] basierend, lassen sich diese Gleichungen formulieren:



Durch Zugabe von Wasser vor der Reduktion bildete sich Glavee et al. zufolge Co₂B. Das Monoborid CoB konnte auf diese Weise nicht erhalten werden.

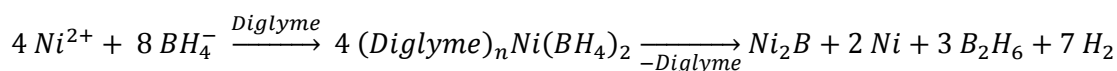
Co₂B bildet sich außerdem ohne Lösungsmittel bei der Umsetzung von CoCl₂ mit NaBH₄ in einem Autoklaven bei 500-600 °C:^[292]



Aus Salzschnmelzen (LiCl/KCl-Eutektikum, 900 °C) synthetisierten Portehault et al.^[170] β -FeB, und Mn₂B. Als Nebenphase wurde MnB vermutet.

3.1.4.3. Synthese von Nanopartikeln von Ni₃B in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Nickelboride lassen sich aus organischen Lösungsmitteln wie Diethylenglykoldimethylether fällen.^[161] Im Gegensatz zur Reduktion von Eisen- oder Cobaltionen bei vergleichbaren Synthesen ist das Produkt weniger vom Wassergehalt im Reaktionsgemisch abhängig. Das von Glavee et al.^[161] erhaltene Produktgemisch bestand nach Angabe der Autoren aus Ni, Ni₂B und Ni₃B, wobei vermutet wurde, dass Ni und Ni₃B durch Zersetzung von Ni₂B entstanden waren:



Aus NiCl₂-Hexahydratlösungen in Tetraethylenglykol ließ sich mit KBH₄ bei 260 °C kristallines Ni₃B erhalten.^[293] Bei der Reduktion von Ni(O₂C₅H₇)₂ mit B₂H₂(CH₂CH₃)₄ in Toluol konnte nanoskaliges Ni₂B als Hauptprodukt erhalten werden, welches Ni und o-Ni₄B₃ als Nebenphasen enthält.^[12] Solvothermal ließ sich Ni₂B ebenfalls durch die Umsetzung von NiCl₂ mit NaBH₄ bei 420 °C in einem Autoklaven synthetisieren.^[294] Als Lösungsmittel diente Benzol.^[277] Molvinger et al.^[295] berichteten von der Synthese eines amorphen Katalysators durch die Reduktion von NiI₂ mit LiBH₄ in THF, der ein Nickel-zu-Bor-Verhältnis von 1 : 2 aufwies. Gouget et al.^[171] publizierten 2016 die Synthese von Nanopartikeln der Boride NiB, Ni₄B₃, Ni₂B und Ni₃B durch Reaktion von Nickel(II)-chlorid mit Natriumtetrahydridoborat in geschmolzenen, eutektischen Salzgemischen.

3.2. Synthese und Charakterisierung nanoskaliger 3d-Übergangsmetallboride

3.2.1. Diboride: CrB₂, TiB₂ und VB₂

3.2.1.1. Synthese von Diborid-Nanopartikeln aus Lösungsmitteln

Der für die Synthese verwendete Aufbau ist im Kapitel 2.1.2 näher beschrieben. Auf die Ladung des Metallkations bezogen wurden zwei Äquivalente Reduktionsmittel eingesetzt. Die Durchführung erfolgte in Anlehnung an Rades et al.^[13,15] Zur Synthese der nanoskaligen Diboride (TiB₂, VB₂ und CrB₂) in Diethylenglykoldibutylether wurden die in Tabelle 3 angegebenen Chemikalien verwendet. Die Menge an Metallsalz wurde so gewählt, dass die eingesetzten 1 g LiBH₄ zwei Äquivalenten bezogen auf die Ladung der Metallkationen entsprach. Das Metallsalz wurde mit dem Reduktionsmittel Lithiumtetrahydridoborat in einem zuvor ausgeheizten Rundkolben mit Rückflusskühler vorgelegt und dann in 60 ml zuvor getrockneten Diethylenglykoldibutylethers aufgeschlämmt.

Die Suspension wurde mit einer Heizhaube unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und eine Stunde bei ca. 240 °C gehalten. Der unter Gasentwicklung entstandene, schwarze Niederschlag wurde unter Schutzgas filtriert und dreimal mit je 20 ml getrockneten Acetons gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bei 800 °C im Vakuum nachbehandelt. Hierzu wurde es zuvor unter Schutzgas in eine Kieselglashalbhampulle mit Quickfit-Aufsatz überführt.

Tabelle 3: Verwendete Chemikalien.

Name	M / g mol ⁻¹	Reinheit / %	Anbieter
Diethylenglykoldibutylether*	218,3	> 98	Merck
Lithiumtetrahydridoborat	21,8	90	Sigma-Aldrich
Titan(IV)-chlorid	189,7	> 99	Merck
Vanadium(III)-chlorid	157,3	> 99	Merck
Chrom(III)-chlorid	158,4	> 98	Fluka

* Angaben zur Trocknung in Kapitel 2.1.3

3.2.1.2. Charakterisierung von CrB₂: Struktur und Magnetismus

Nach der Synthese und Temperaturbehandlung lagen schwarze Pulver vor, die röntgenographisch untersucht wurden. Die Pulverdiffraktogramme nach der Temperaturbehandlung bei 500, 800 und 900 °C sind in Abbildung 20 gezeigt. Bis 500 °C war das Produkt röntgenamorph. Die Diffraktogramme bei 800 °C und 900 °C zeigen Reflexe unterschiedlicher Halbwertsbreite. Die Lage der Reflexe stimmt mit Literaturdaten zu CrB₂-Volumenmaterial^[71] überein. Eine Verfeinerung (Programmpaket GSAS^[38]) der Struktur der bei 800 °C behandelten Probe mit der Rietveld-Methode auf Grundlage des Literaturmodells^[71] (hexagonales Kristallsystem, Raumgruppe *P6/mmm*) ergab die Gitterparameter $a = 297,44(7)$ und $c = 302,61(7)$ pm (Abbildung 21, Tabelle 4). Die in der Verfeinerung bestimmte c -Achse ist damit ca. 5 pm kürzer als im Volumenmaterial ($a = 297,3(1)$ pm; $c = 307,4(1)$ pm).^[71] Die mittlere Kristallitgröße wurde mittels der Scherrer-Formel (Programmpaket GSAS^[38]) zu ca. 4 nm bestimmt. Die Freigabe der Besetzungsfaktoren verbesserte nicht die Güte der Anpassungen und ergab keine Abweichung von der Vollbesetzung aller Atomlagen.

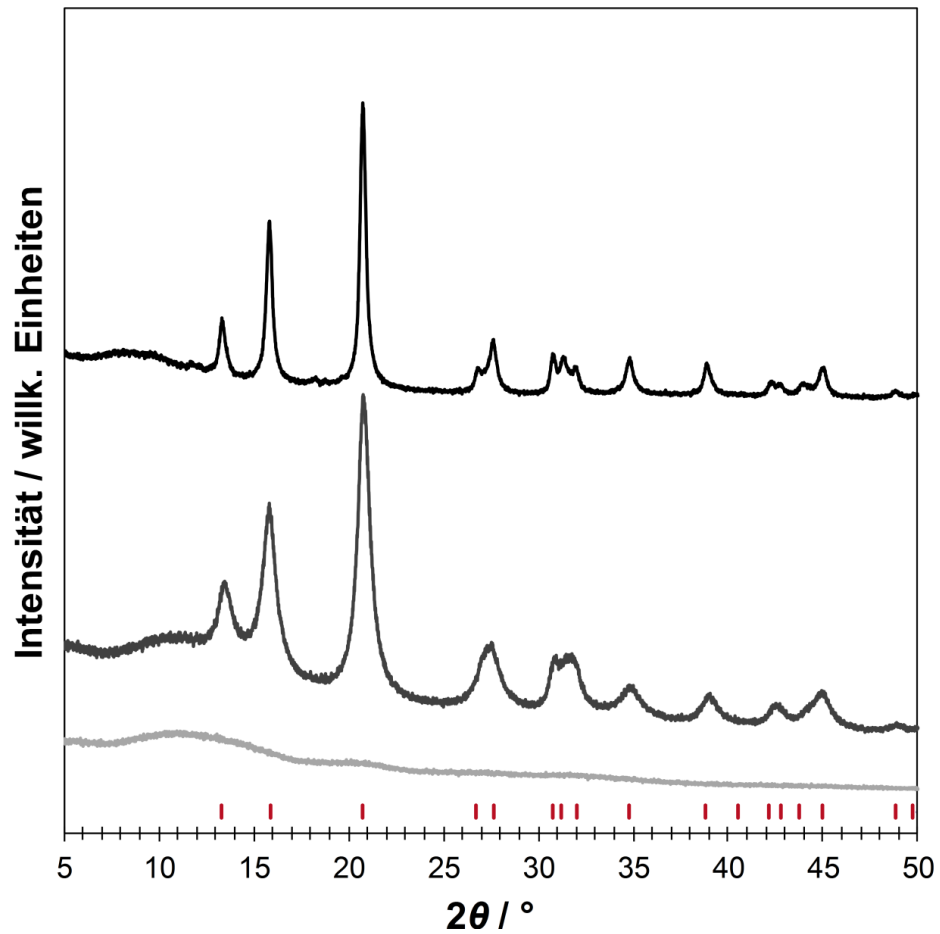


Abbildung 20: Röntgenpulverdiffraktogramme von nanoskaligem CrB_2 nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C (hellgrau), 800 °C (grau) und nach der DSC-TG-Messung (900 °C). Die Reflexlagen von CrB_2 [71] sind in rot markiert.

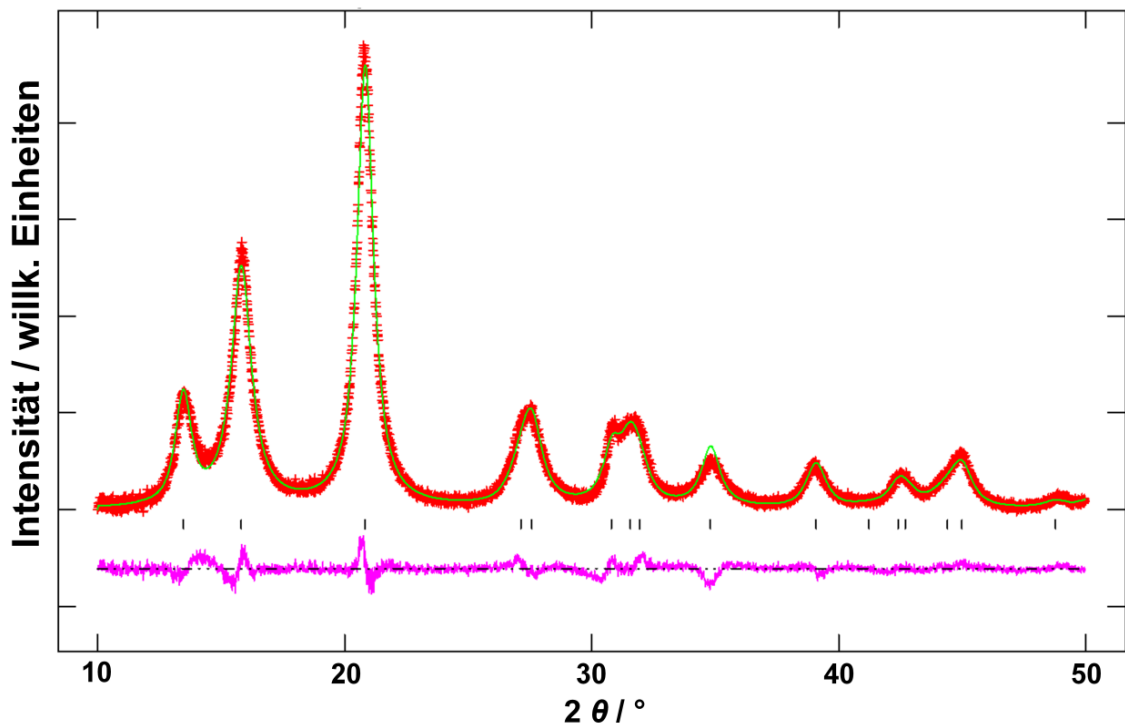


Abbildung 21: Anpassung (grün) des Diffraktogramms von CrB_2 (2 h, 800 °C) (rot) durch Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells von CrB_2 [71] darunter Differenzkurve (pink).

Tabelle 4: Meß- und Gitterparameter der Rietveld-Verfeinerung von nanoskaligem CrB₂.

Summenformel	CrB ₂ (800 °C)		CrB ₂ (900 °C)	CrB ₂ ^[71]
Programmpaket	GSAS		TOPAS	
Raumgruppe	<i>P</i> 6/ <i>mmm</i>		<i>P</i> 6/ <i>mmm</i>	<i>P</i> 6/ <i>mmm</i>
Gitterparameter	<i>a</i> = 297,44(7) pm <i>c</i> = 302,61(7) pm		<i>a</i> = 297,35(2) pm <i>c</i> = 305,04(3) pm	<i>a</i> = 297,3(1) pm <i>c</i> = 307,4(1) pm
Strukturdaten	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Besetzungsfaktor
B1	1/3	2/3	1/2	1
Cr1	0	0	0	1
U _{iso}	B1	0,02798	1	
	Cr1	0,0097	1	
Formeleinheiten	1		1	1
Elementarzellvolumen	23,53 Å ³		23,36 Å ³	23,53 Å ³
Kristallitgröße	ca. 4 nm		12,19(2) nm	
Temperatur	293 K		293 K	
Linearer Absorptionskoeffizient			123,14(2) cm ⁻¹	
Nullpunktverschiebung / 2θ	-2,489 °		0,0012(7)°	
Wellenlänge	0,70930 Å		0,70930 Å	
Verfeinerungsbereich / 2θ	10-50°		5-45°	
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	6		10	
Profilfunktion	Typ 4		p-V TCHZ	
R _{Bragg}			3,533	
R _{wp}	0,0332		5,24	
R _p	0,0253		4,17	
GOF	3,178		1,96	
R _{exp}			2,67	

Die Untersuchung mittels HRTEM zeigte Agglomerate kleiner Nanopartikel, wie sie in Abbildung 22 zu erkennen sind. Das Elektronenbeugungsbild (ebenso Abbildung 22) bestätigt den kristallinen Charakter der Nanopartikel. Um die Zusammensetzung der Agglomerate genauer beurteilen zu können, wurden Hellfeld- und Dunkelfeldaufnahmen derselben Agglomerate aufgenommen. Die Dunkelfeldaufnahmen zeigen unregelmäßige Ausrichtung der Nanokristallite (hell) im Agglomerat. Die Kristallite konnten über Elektronenbeugung Chromdiborid zugeordnet werden. Abbildung 23 zeigt das radiale und angulare Intensitätsprofil des Beugungsbildes sowie die Zuordnung der Reflexe zu Netzebenenscharen von CrB₂. In den Dunkelfeldaufnahmen (Abbildung 22) weist ein heller Schatten zwischen den Partikeln auf einen amorphen Anteil der Probe zwischen den Kristalliten hin, welcher als Rand um die Partikel in Abbildung 24 ebenfalls erkannt werden kann.

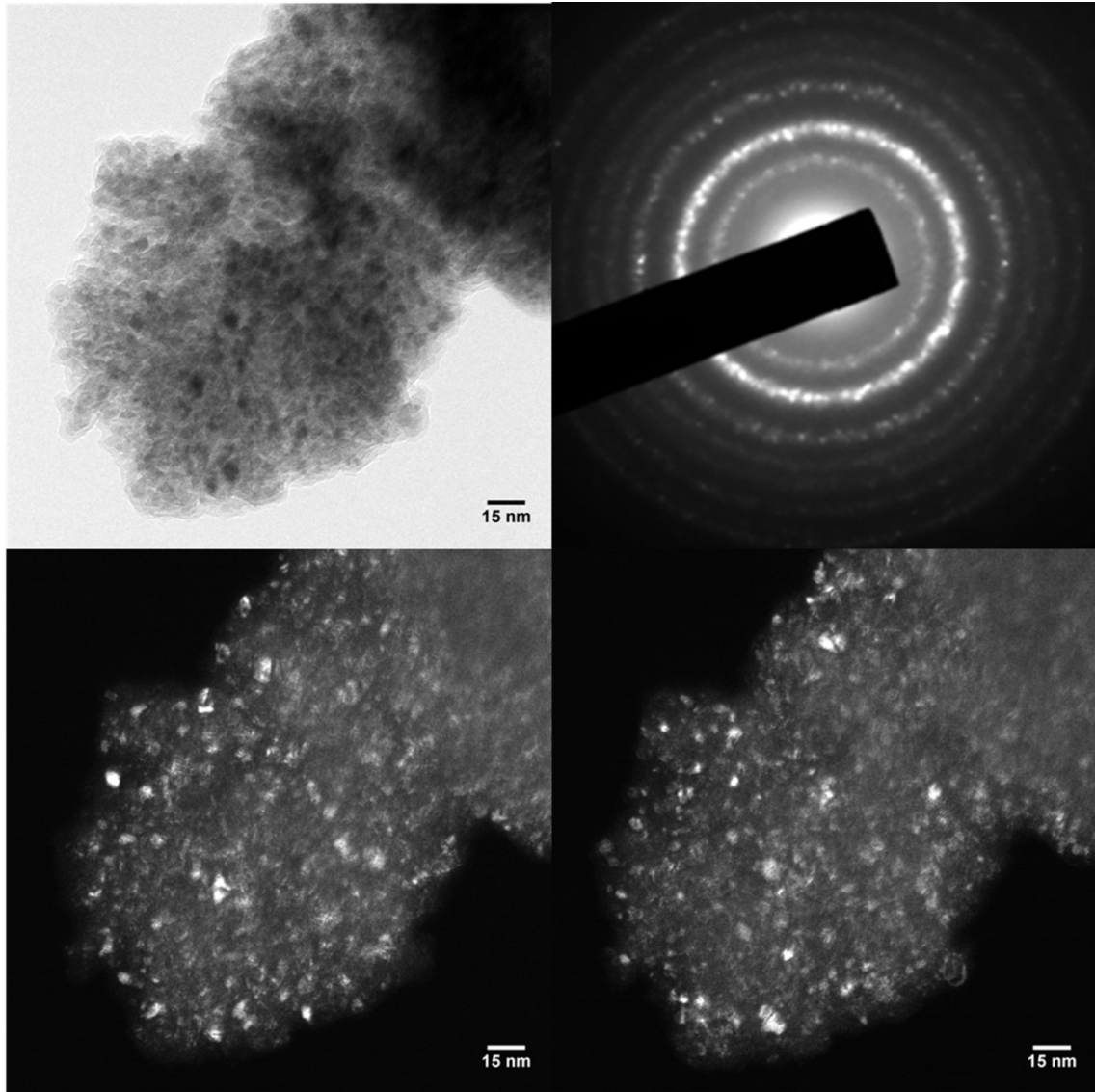


Abbildung 22: Hellfeldaufnahme (o.l.) und Elektronenbeugungsbild (o.r.) von CrB_2 sowie mit zwei unterschiedlich gebeugten Strahlen aufgenommene Dunkelfeldaufnahmen (u.) desselben Agglomerats.

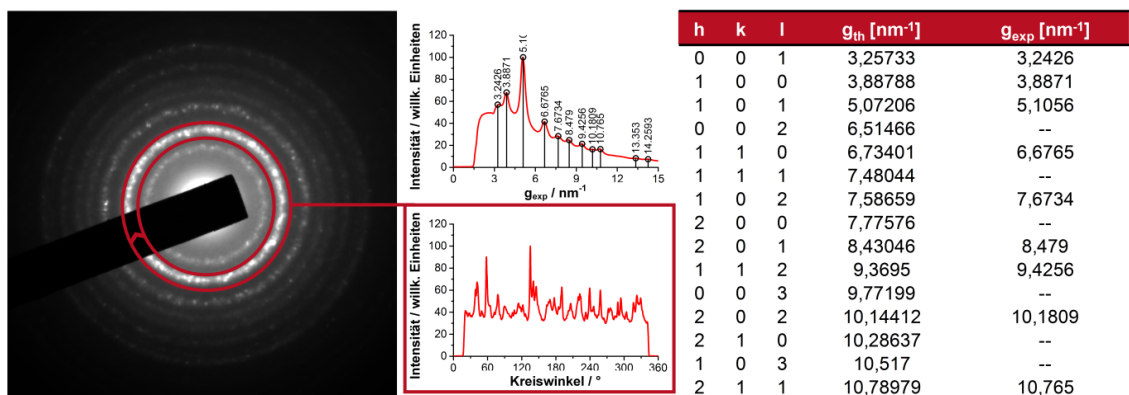


Abbildung 23: Beugungsbild mit radialem und angularem Intensitätsprofil und Tabelle der experimentell bestimmten g -Werte mit Zuordnung zu Netzebenen in CrB_2 .^[71]

Um die Probenpräparation als Grund für den amorphen Anteil der Proben und die Agglomeratbildung ausschließen zu können, wurden zwei Methoden angewandt und verglichen. Zur Präparation der TEM-Proben wurden die Netzchen entweder mit Nanopulver bestäubt (Abbildung 24, links) oder mittels einer Tropftechnik beschichtet (Abbildung 24, rechts). Die in Hexan dispergierten Nanopartikel wurden unter Schutzgas auf das Netzchen getropft. Die so präparierten Proben enthielten neben Agglomeraten auch einzelne Nanopartikel, jedoch konnte die Probenpräparation als Grund für den amorphen Anteil ausgeschlossen werden.

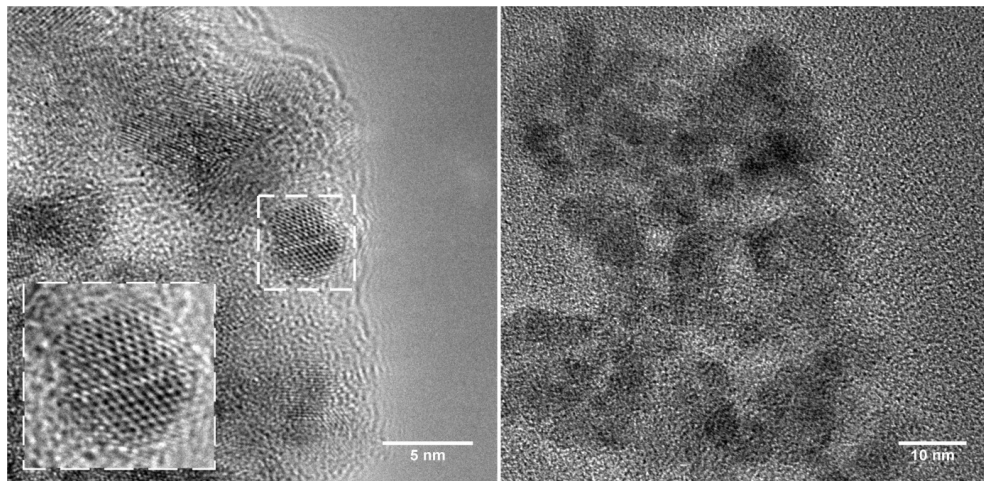


Abbildung 24: HRTEM-Aufnahme an einem CrB_2 -Agglomerat mit vergrößerter Darstellung eines kristallinen Nanopartikels (links) und an einzelnen Nanopartikeln (rechts).

In Abbildung 25 ist die EDS-Analyse eines Agglomerats gezeigt. Im Spektrum ist neben Chrom und Bor auch Kohlenstoff und Kupfer zu erkennen. Das Verhältnis von Chrom zu Bor ist abhängig von der vermessenen Probenstelle, was an der geringen Sensitivität der Methode für Bor und die hohe Absorption durch die unebene Probe liegt. Die Durchschnittsgröße, bestimmt an 100 Einzelpartikeln, wurde zu 7(2) nm bestimmt. Abbildung 26 zeigt die Größenverteilung.

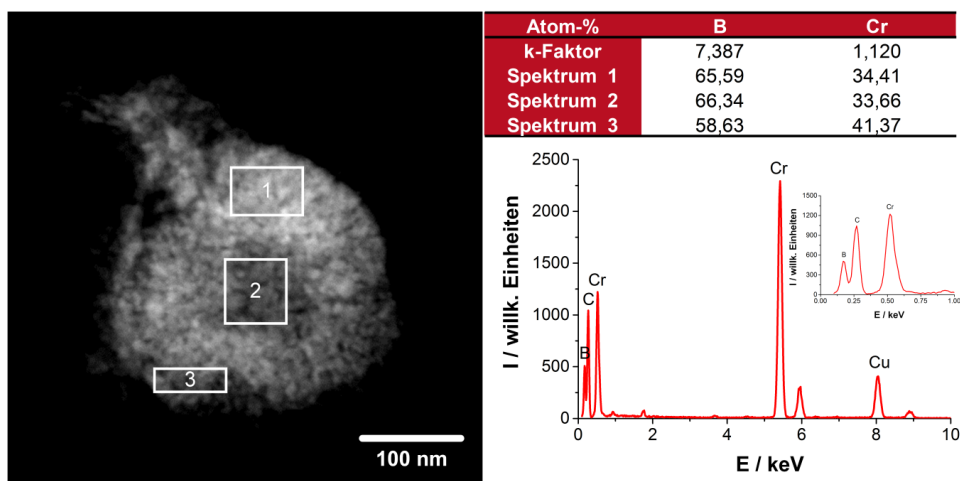


Abbildung 25: HAADF-Aufnahme eines Agglomerats mit eingezeichneten Messflächen für EDS-Analysen sowie das Spektrum von Fläche 1.

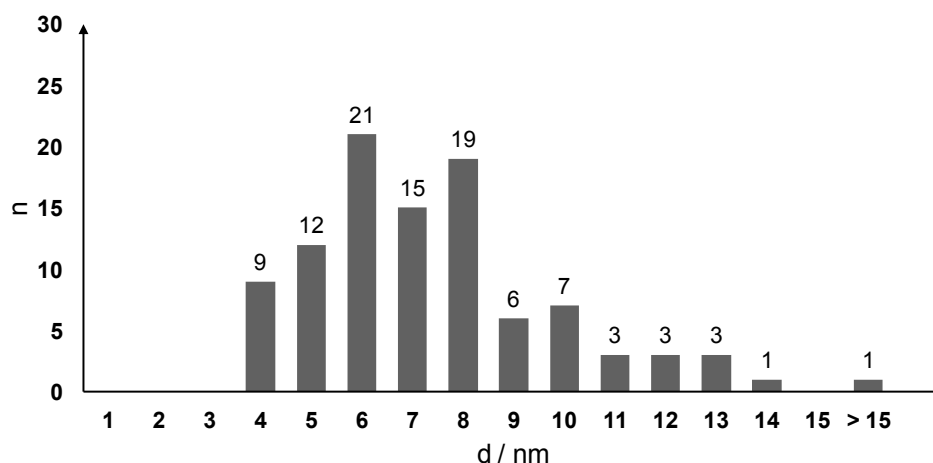


Abbildung 26: Größenverteilung der CrB₂-Nanopartikel.

Abbildung 27 zeigt eine DSC-TG-Kurve einer Probe von nanoskaligem CrB₂, welche zuvor bei 800 °C thermisch behandelt wurde. Die TG-Kurve lässt keine Massenänderung von 100 bis 900 °C erkennen. Die DSC-Kurve zeigt zwei Effekte: Einen schwach endothermen Effekt bei 700 °C und einen ebenfalls endothermen Effekt bei 825 °C. Letzterer wird der Kristallisation der bisher noch amorphen Anteile des CrB₂ zugeordnet und ist irreversibel. Die Ursache des reversiblen, endothermen Effekts bei 700 °C konnte nicht geklärt werden.

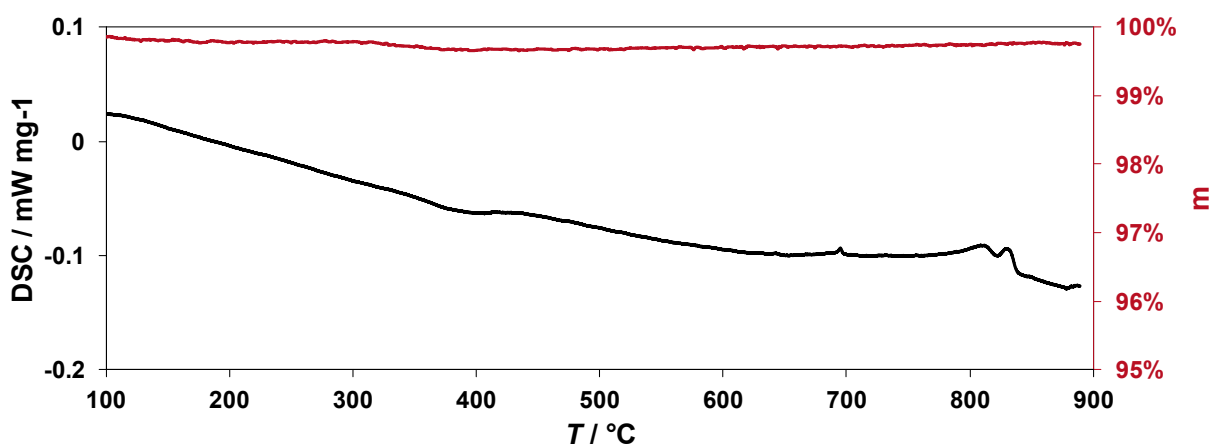


Abbildung 27: DSC-TG-Kurve von bei 800 °C ausgelagertem CrB₂.

Das Pulverdiffraktogramm des Rückstandes der DSC-Messung (Abbildung 28, Tabelle 4) wurde ebenfalls mit der Rietveld-Methode analysiert (Programmpaket TOPAS^[36]). Die ermittelten Gitterparameter sind $a = 297,35(2)$ pm und $c = 305,04(3)$ pm (Tabelle 4). Die Kristallitgröße wurde zu 12,19(2) nm bestimmt.

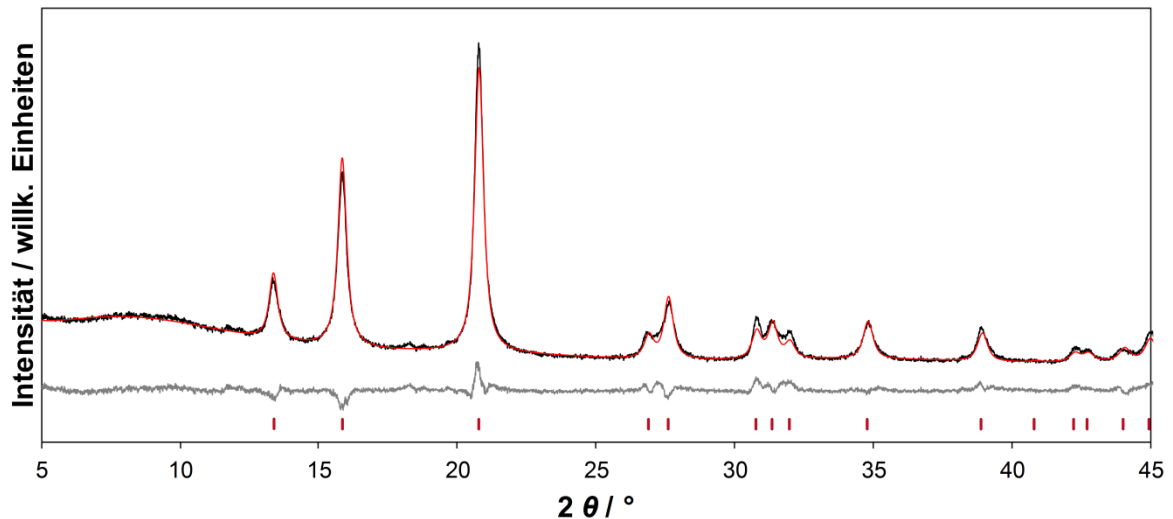


Abbildung 28: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von CrB_2 (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells von CrB_2 ,^[71] darunter Differenzkurve (grau).

Die magnetische Charakterisierung von nanoskaligem CrB_2 (2 h, 800 °C) wurde wie unter 2.2.4 beschrieben durchgeführt. In den temperaturabhängigen Magnetisierungskurven bei 0,1, 1 und 7 T (Abbildung 29) ist der erwartete Übergang von paramagnetischem zu antiferromagnetischem Verhalten nicht zu erkennen. Die Anpassung des paramagnetischen Anteils der Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur bei 1 T zeigt trotzdem eine hohe negative Curie-Weiss-Konstante von $-900,5 \pm 6$ K.

Bei tiefen Temperaturen steigt die Magnetisierung stark an. Um eine ferromagnetische Verunreinigung ausschließen zu können, welche ebenfalls einen Anstieg der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen verursachen könnte, wurden bei unterschiedlichen Temperaturen feldabhängige Messungen der Magnetisierung durchgeführt. Diese sind in Abbildung 30 dargestellt. Die Geraden verlaufen durch den Ursprung. Damit kann eine ferromagnetische Verunreinigung der Probe ausgeschlossen werden.

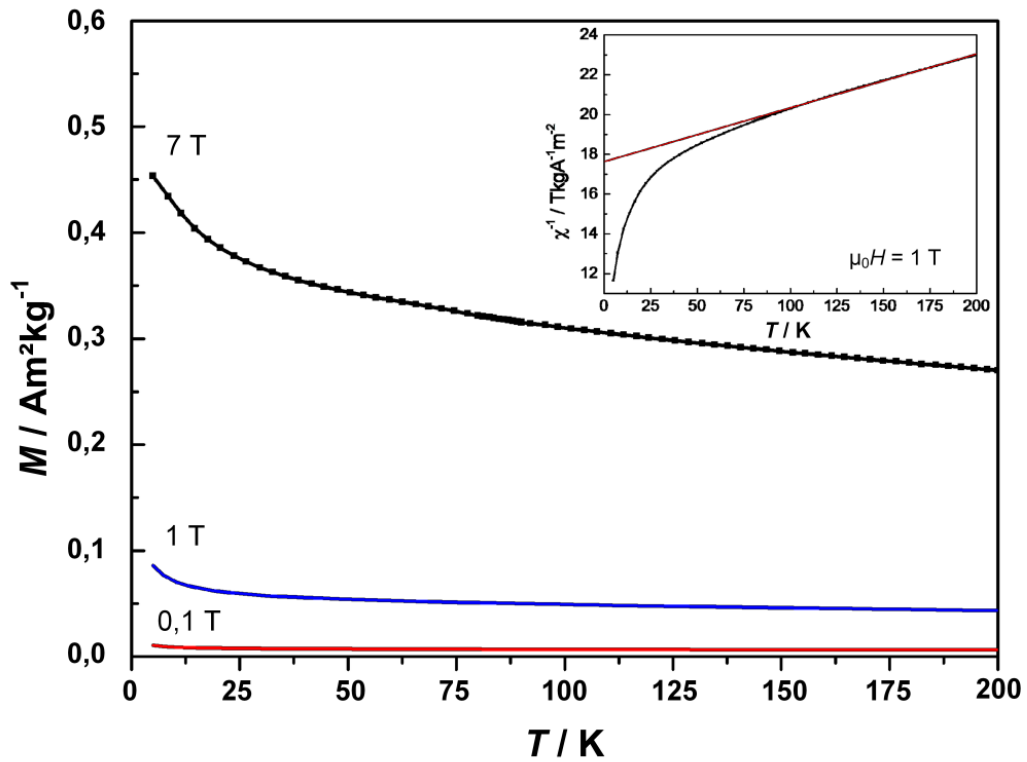


Abbildung 29: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Temperatur T für Nanopulver von CrB_2 (2 h, 800°C) bei 0,1, 1 und 7 T. Der Einschub zeigt die Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur bei 1 T mit Curie-Weiss-Anpassung.

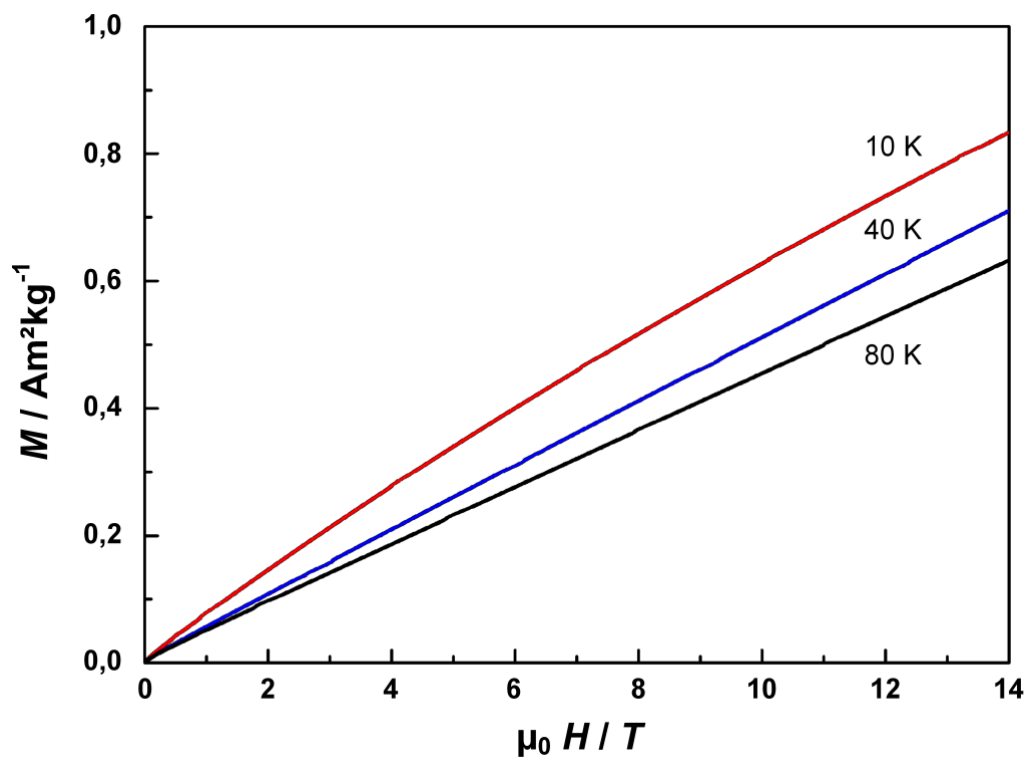


Abbildung 30: Auftragung der Magnetisierung M gegen $\mu_0 H$ für CrB_2 (2 h, 800°C) bei 10, 40 und 80 K.

3.2.1.3. Titan- und Vanadiumdiborid, TiB_2 und VB_2

TiB_2 und VB_2 wurden wie in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben synthetisiert und dann in Glaskapillaren röntgenografisch untersucht. Die Pulverdiffraktogramme der Proben nach der Temperaturbehandlung bei 800 °C sind in Abbildung 31 gezeigt.

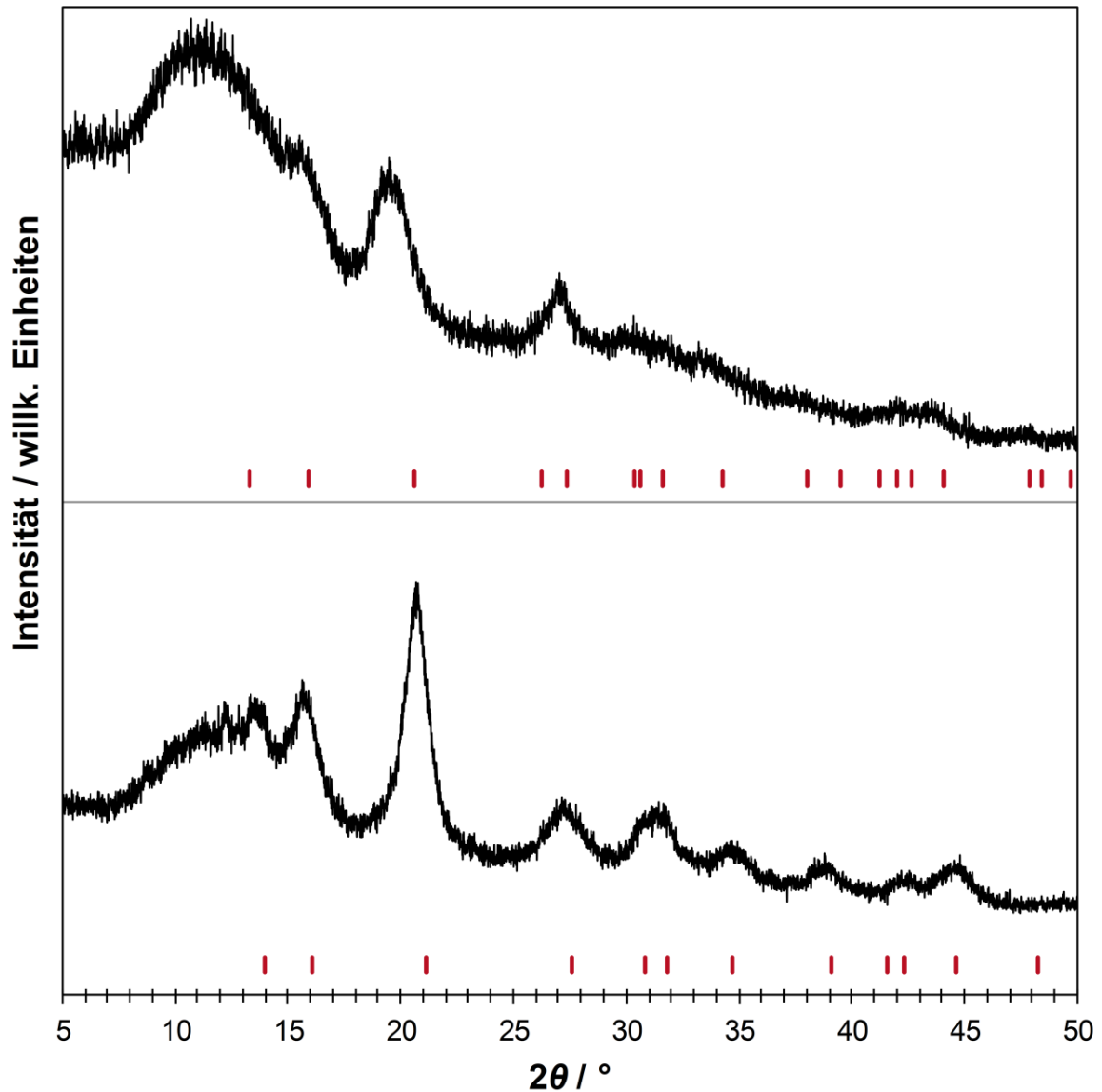


Abbildung 31: Pulverdiffraktogramme von TiB_2 (oben) und von VB_2 (unten) mit den Reflexlagen für TiB_2 und VB_2 aus der Literatur.^[296]

In beiden Diffraktogrammen sind die Reflexe schwach und breit im Vergleich zum hohen Untergrund, was auf geringe Kristallinität der Proben schließen lässt. Die Lagen der Reflexe passen zu den publizierten Werten für Volumenproben von TiB_2 und VB_2 .^[296] Für eine Anpassung nach Rietveld waren die bei 800 °C ausgelagerten Proben nicht ausreichend kristallin.

3.2.1.4. Schlussfolgerungen

Mit der in dieser Arbeit verwendeten Synthesemethode lassen sich nanokristalline Pulver der Diboride TiB_2 , VB_2 und CrB_2 erhalten. Für CrB_2 ist dies das erste Mal, dass nanoskalige Pulver aus Lösung erhalten werden konnten.

CrB_2 kristallisiert im AlB_2 -Strukturtyp, in dem die c -Achse dem Abstand der Boratomschichten entspricht. Die über die Rietveld-Methode bestimmte Metrik der Elementarzelle von nanoskaligem CrB_2 , das bei 800 °C thermisch behandelt wurde, zeigt eine kürzere c -Achse als im Volumenmaterial. Die Achse ist im Vergleich mit 302,07 pm über 5 pm kürzer als von Okada et al.^[71] für Einkristalle beschrieben (307,4 pm). Eine verkürzte c -Achse ist für nanoskalige Diboride bereits von Terlan et al.^[172] für VB_2 -Nanopartikel beschrieben worden. Die Boratomschichten liegen in den Nanopartikeln also dichter zusammen als im Volumenmaterial. Die Anpassung des Diffraktogramms (Abbildung 21) zeigt jedoch Intensitätsunterschiede zwischen Anpassungskurve und den Messdaten. Die restlichen Abweichungen des berechneten und gemessenen Diffraktogramms könnten entweder auf eine Phasenbreite der Nanopartikel, wie von Terlan et al. für TiB_2 -Nanopartikel^[173] sowie von Bateni et al. für MgB_2 -Nanopartikel^[297] beobachtet, oder auf Gitterspannung hindeuten. Da die Anpassung der Besetzungsparameter keine Hinweise auf eine Unterbesetzung einzelner Atomlagen ergab, kann als Grund Gitterspannung angenommen werden. Der Einbezug dieses Effekts durch Freigabe weiterer Profilparameter verbesserte die Anpassung. Die verbleibende Differenz zwischen beobachteten und berechneten Kurven bleibt jedoch bestehen. Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme in Abbildung 21 und Abbildung 28 zeigt Kristallitwachstum, was nach Erhitzen auf 900 °C erwartet werden konnte. Die Kristallite wachsen von ca. 4 nm auf eine Durchschnittsgröße von ca. 12 nm. Ebenso ist eine Verlängerung der c -Achse von 302,06(4) pm auf 305,04(3) pm zu erkennen, was für einen Spannungsabbau in der Kristallstruktur spricht.

Das im STEM-Modus über EDS bestimmte Verhältnis von Bor zu Chrom erwies sich als von der untersuchten Stelle abhängig (Abbildung 25). Große Abweichungen des bestimmten Bor-Gehalts vom erwarteten Wert liegen vermutlich an der ungleichen Dicke und unebenen Oberfläche der Agglomerate. Vom Detektor abgewandte Stellen weisen durch Absorption geringere Borgehalte auf. Die EDS-Messungen zeigen neben Bor und Chrom auch Anteile von Kohlenstoff und Kupfer, welche vom verwendeten TEM-Netzchen stammen können.

Um den Einbau von Kohlenstoffatomen in die Boratomschichten ausschließen zu können, wurden die ermittelten Bor-Bor-Abstände mit denen aus der Literatur^[71] verglichen. Da nur die c -Achse verkürzt ist, ändern sich die B-B-Bindungen, welche ja in der a,b -Ebene liegen, nicht (von 171,67(1) bis 171,70(1) pm gegenüber 171,63(6) bis 171,65(6) pm im Volumenmaterial^[71]). Damit kann der Einbau von Kohlenstoffatomen ausgeschlossen werden.

Die magnetischen Messungen zeigen ein anderes Verhalten der Nanopartikel als das des antiferromagnetisch beschriebenen Volumenmaterials. Für die untersuchten Nanopartikel konnte kein Maximum der Magnetisierung bei der Néel-Temperatur beobachtet werden. Die Curie-Weiss-Konstante ist negativ und mit den in der Literatur^[132,133,135] diskutierten, starken Wechselwirkung der antiparallelen Spinzustände in CrB_2 -Einkristallen vereinbar. Die Senkung der Ordnungstemperatur bei antiferromagnetischen Phasen beim Übergang von Volumen- zu Nanomaterialien ist aus der Literatur bekannt.^[63] Antiferromagnetische Substanzen wie $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[298] und Co_3O_4 ^[299] zeigen als nano- und mesostrukturierte Materialien statt

antiferromagnetischer Kopplung bei tiefen Temperaturen ein schwach ferromagnetisches Verhalten. Für CrB_2 ist bei niedrigen Temperaturen ein Anstieg der Magnetisierung zu erkennen. Diese Magnetisierung lässt sich durch oberflächennahe Spins erklären, welche bei Materialien mit finiter Ausdehnung stärker Einfluss auf die Materialeigenschaften nehmen, als dies im Volumenmaterial der Fall ist.^[62,64]

3.2.2. Monoboride: MnB, FeB und CoB

3.2.2.1. Synthese von Monoborid-Nanopartikeln aus Lösungsmitteln

Der für die Synthese verwendete Aufbau ist im Kapitel 2.1.2 näher beschrieben. Auf die Ladung des Metallkations bezogen wurden zwei Äquivalente Reduktionsmittel eingesetzt. Die Durchführung erfolgte in Anlehnung an Rades et al.^[13,15] Zur Synthese der nanoskaligen Monoboride (MnB, FeB und CoB) in Diethylenglykoldibutylether wurden die in Tabelle 5 angegebenen Chemikalien verwendet. Die Menge an Metallsalz wurde so gewählt, dass die eingesetzten 1 g LiBH_4 zwei Äquivalenten bezogen auf die Ladung der Metallkationen entsprach. Das Metallsalz wurde mit dem Reduktionsmittel Lithiumtetrahydridoborat in einem zuvor ausgeheizten Rundkolben mit Rückflusskühler vorgelegt und dann in 60 ml zuvor getrockneten Diethylenglykoldibutylethers aufgeschlämmt.

Die Suspension wurde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und eine Stunde bei ca. 240 °C gehalten. Der unter Gasentwicklung entstandene Niederschlag wurde unter Schutzgas filtriert und dreimal mit je 20 ml getrockneten Acetons gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bei 800 °C im Vakuum nachbehandelt. Hierzu wurde es zuvor unter Schutzgas in eine Kieselglashalbampulle mit Quickfit-Aufsatz überführt.

Tabelle 5: Verwendete Chemikalien.

Name	M / g mol ⁻¹	Reinheit / %	Anbieter
Diethylenglykoldibutylether*	218,3	> 98	Merck
Lithiumtetrahydridoborat	21,8	90	Sigma-Aldrich
Mangan(II)-chlorid*	125,8	> 98	Fluka
Eisen(II)-bromid	215,7	98	ACROS
Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat*	237,9	97	VWR Chemical

* Angaben zur Trocknung in Kapitel 2.1.3

3.2.2.2. Charakterisierung von MnB: Struktur und Magnetismus

Die Reaktion von Mangan(II)-chlorid und Lithiumtetrahydridoborat lieferte ein schwarzes Pulver, welches nach der Temperaturbehandlung in Glaskapillaren gefüllt und röntgenografisch untersucht wurde. Abbildung 32 zeigt das erhaltene Pulverdiffraktogramm im Vergleich mit zwei berechneten Diffraktogrammen. Wie unter 3.1.1.3 beschrieben, kristallisiert konventionell hergestelltes MnB im FeB-Strukturtyp. Im Folgenden wird diese Phase als β -MnB bezeichnet.

Das gemessene Diffraktogramm unterschied sich von dem von β -MnB. Deshalb wurden die Reflexe indiziert (Programmpaket XPow), und die Gitterparameter zu $a = 300,5(8)$, $b = 768,6(2)$ und $c = 295,3(4)$ pm verfeinert. Die Simulation des Diffraktogramms auf Basis eines Strukturmodells ähnlich dem CrB-Strukturtyp mit diesen Gitterparametern (Raumgruppe $Cmcm$) ist in Abbildung 32 dargestellt. Die größere Ähnlichkeit des gemessenen Diffraktogramms der MnB-Nanopartikel mit diesem simulierten Diffraktogramm fällt auf. Im Folgenden wird die im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Phase als α' -MnB bezeichnet.

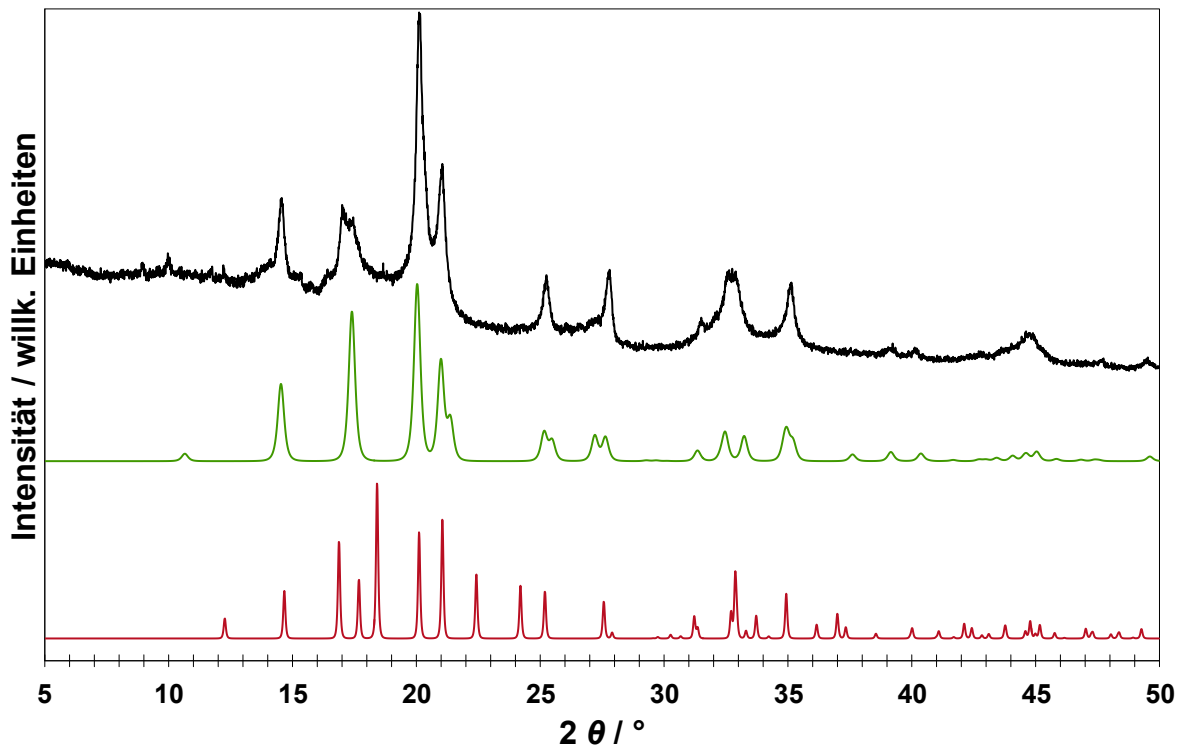


Abbildung 32: Pulverdiffraktogramm von MnB-Nanopartikeln (schwarz) mit dem berechneten Diffraktogramm von β -MnB (rot)[92] und einem auf Basis des CrB-Strukturtyps (grün) simulierten Diffraktogramm.

Wie von Kanaizuka et al.^[95] für FeB diskutiert, wurde für α' -MnB eine Struktur mit Stapelfehlern angenommen. Die Autoren unterteilten die Struktur von FeB in vier unterschiedliche Schichten. Diese Schichten sind in Abbildung 33 dargestellt.

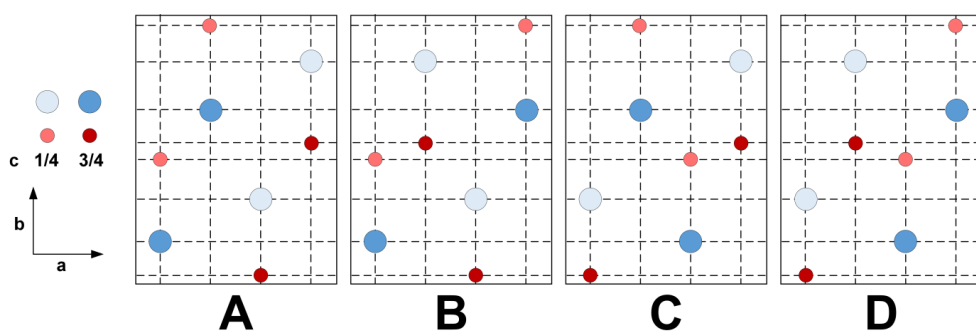


Abbildung 33: Struktureinheiten in der Monoboridstruktur nach Kanaizuka^[95] (M: blau, B: rot).

Wird dieselbe Schicht in Richtung b gestapelt, spricht man vom FeB-Strukturtyp. Eine Stapelung von unterschiedlichen Schichten entlang b (alternierend A und D oder B und C) resultiert im CrB-Strukturtyp. Abbildung 34 zeigt die Lage der Elementarzellen.^[95]

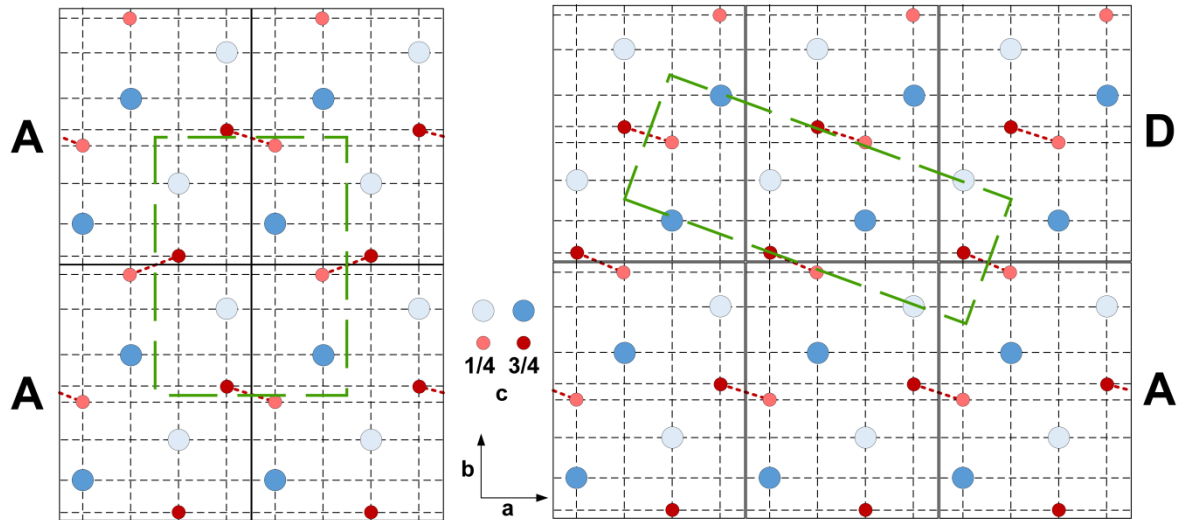


Abbildung 34: FeB-Strukturtyp (links) und CrB-Strukturtyp (rechts) mit Markierung der Elementarzellen (grün) (M: blau, B: rot).

Zur Strukturanalyse von α' -MnB wurde die Atomanordnung ebenfalls in vier unterschiedliche Schichten unterteilt (Abbildung 33). Die Simulation der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm DIFFaX.^[42] Für die Simulation wurde die Elementarzelle transformiert ($a' = 295,4$, $b' = 412,6$, $c' = 559,9$ pm). Für die Simulation der fehlgeordneten Struktur des nanoskaligen α' -MnB wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Parameter und Einstellungen gewählt. Es resultiert ein Diffraktogramm, welches dem Reflexmuster der Messung nahe kommt. Die in Tabelle 6 angegebenen Werte sind die beste Annäherung an die tatsächliche Struktur von α' -MnB (Abbildung 35).

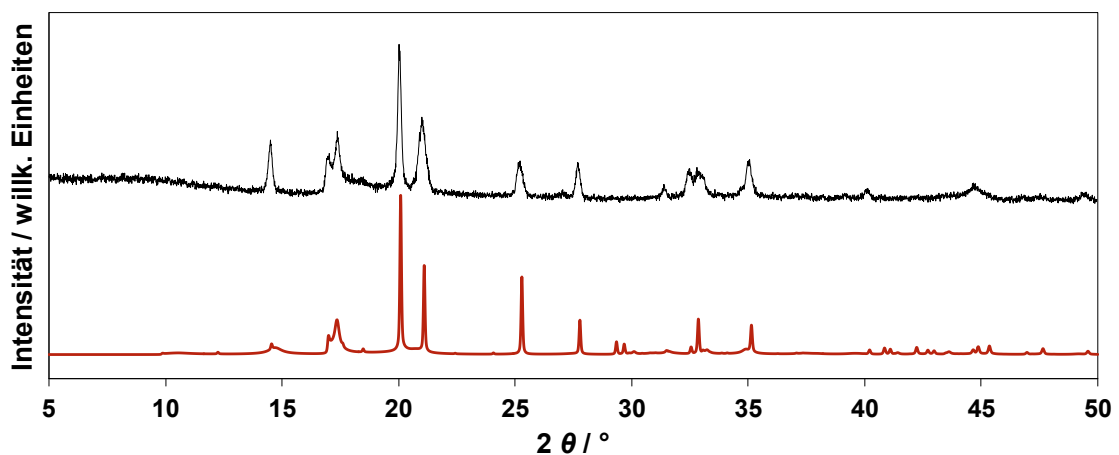


Abbildung 35 Pulverdiffraktogramm von α' -MnB (schwarz) und ein mit DIFFaX^[42] simuliertes Diffraktogramm (rot).

Tabelle 6: Parameter und Einstellungen für die Simulation der fehlgeordneten Struktur von α' -MnB mittels DIFFaX.

Funktionstypen:	Untergrundfunktion: Gauß'sches Profil Reflexfunktion: pseudo-Voigt				
λ	0,7093 Å				
Schichtbreite:	unendliche Schichtbreite in der $a'b'$ -Ebene				
Schichtanzahl:	unendliche Stapelung entlang c'				
Ensemble:	rekursiv				
Symmetrie:	keine Symmetrievorgabe vorgegeben ermittelte Punktgruppe: 2/m Toleranzgrenze: < 1 ppm				
Gitterparameter:	$a' = 295,43$ pm	$b' = 412,63$ pm	$c' = 559,88$ pm	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Schicht A	x/a	y/b	z/c	B	Besetzung
Mn1	0,75	0,17688	0,1198	0,03	1
Mn2	0,25	0,6198	0,32312	0,03	1
Mn3	0,75	0,42688	0,6198	0,03	1
Mn4	0,25	0,8698	0,82312	0,03	1
B1	0,75	0,865	0,5332	0,03	1
B2	0,25	0,365	0,9668	0,03	1
B3	0,75	0,615	0,0332	0,03	1
B4	0,25	0,115	0,4668	0,03	1
Schicht B	x/a	y/b	z/c	B	Besetzung
Mn1	0,75	0,17688	0,1198	0,03	1
Mn2	0,25	0,6198	0,32312	0,03	1
Mn3	0,75	0,92688	0,6198	0,03	1
Mn4	0,25	0,3698	0,82312	0,03	1
B1	0,75	0,615	0,0332	0,03	1
B2	0,25	0,115	0,4668	0,03	1
B3	0,75	0,365	0,5332	0,03	1
B4	0,25	0,865	0,9668	0,03	1
Schicht C	x/a	y/b	z/c	B	Besetzung
Mn1	0,75	0,67688	0,1198	0,03	1
Mn2	0,25	0,1198	0,32312	0,03	1
Mn3	0,75	0,42688	0,6198	0,03	1
Mn4	0,25	0,8698	0,82312	0,03	1
B1	0,75	0,115	0,0332	0,03	1
B2	0,25	0,615	0,4668	0,03	1
B3	0,75	0,865	0,5332	0,03	1
B4	0,25	0,365	0,9668	0,03	1
Schicht D	x/a	y/b	z/c	B	Besetzung
Mn1	0,75	0,67688	0,1198	0,03	1
Mn2	0,25	0,1198	0,32312	0,03	1
Mn3	0,75	0,92688	0,6198	0,03	1
Mn4	0,25	0,3698	0,82312	0,03	1
B1	0,75	0,115	0,0332	0,03	1
B2	0,25	0,615	0,4668	0,03	1
B3	0,75	0,365	0,5332	0,03	1
B4	0,25	0,865	0,9668	0,03	1

Für die Simulation wurden Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Schichten (Tabelle 7) festgelegt. Diese geben für jede Schicht die Wahrscheinlichkeit an, dass auf diese entweder die Schicht A, B, C oder D folgt. Abbildung 35 zeigt eine gute Übereinstimmung für die Anpassung des gemessenen Diffraktogramms einer bei höheren Temperaturen ausgelagerten Probe (1100 °C, 2 h). Die Anteile der vier Schichten an der Struktur betragen 27 % A, 32 % B, 30 % C und 11 % D. Die Intensitätsunterschiede einzelner Reflexe ließen sich nicht ausgleichen.

Tabelle 7: Übergangswahrscheinlichkeiten für die Simulation der fehlgeordneten Struktur von α' -MnB.

		auf Schicht			
		A	B	C	D
von Schicht	A	0,4	0,2	0,1	0,3
	B	0,15	0,05	0,8	0,0
	C	0,1	0,75	0,1	0,05
	D	0,8	0,0	0,1	0,1

Die Metall-Metall-Koordination ist im FeB-Strukturtyp und CrB-Strukturtyp sehr ähnlich. Die Metallnachbaratome können zwei Koordinationssphären zugeordnet werden. Die nächsten Nachbaratome (4+2 mit den Abständen $d_{1,1}$ und $d_{1,2}$) bilden ein verzerrt-trigonales Prisma (Abbildung 36, rot). Die darauf folgenden Metallatome (2+2 mit den Abständen $d_{2,1}$ und $d_{2,2}$) liegen verzerrt-quadratisch planar vor (Abbildung 36, grün). Während das Prisma im CrB-Strukturtyp kleiner ist und sich die Abstände $d_{1,1}$ und $d_{1,2}$ angleichen, ist das Quadrat größer und verzerrter ($d_{2,1}/d_{2,2}$ sinkt von 99,7 % auf 98,3 %) als beim FeB-Strukturtyp.

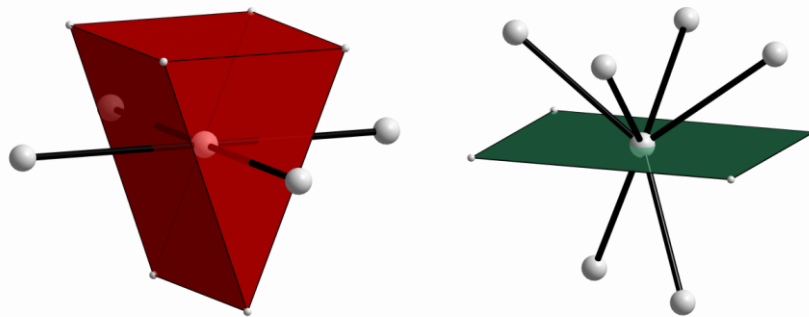


Abbildung 36: Koordinationspolyeder der ersten und zweiten M-M Koordinationssphäre im CrB-Strukturtyp (M: weiß).

Abbildung 37 zeigt HRTEM-Aufnahmen von frisch gefällten Nanopartikeln vor der Temperaturbehandlung. Diese Partikel sind, wie im Elektronenbeugungsbild zu erkennen ist, amorph. Die Untersuchung von MnB (800 °C, 2 h) mittels HRTEM zeigte große Nanopartikel (Abbildung 38). Das SAED-Bild wurde auf Grundlage des CrB-Strukturmodells indiziert. Die im Beugungsbild auftretenden Streifen sprechen wie die Diffraktogramme auch für eine Stapelfehlordnung. Tatsächlich sind diese Stapelfehler ebenfalls in hochaufgelösten Hellfeldaufnahmen der Partikel zu erkennen (Abbildung 38).

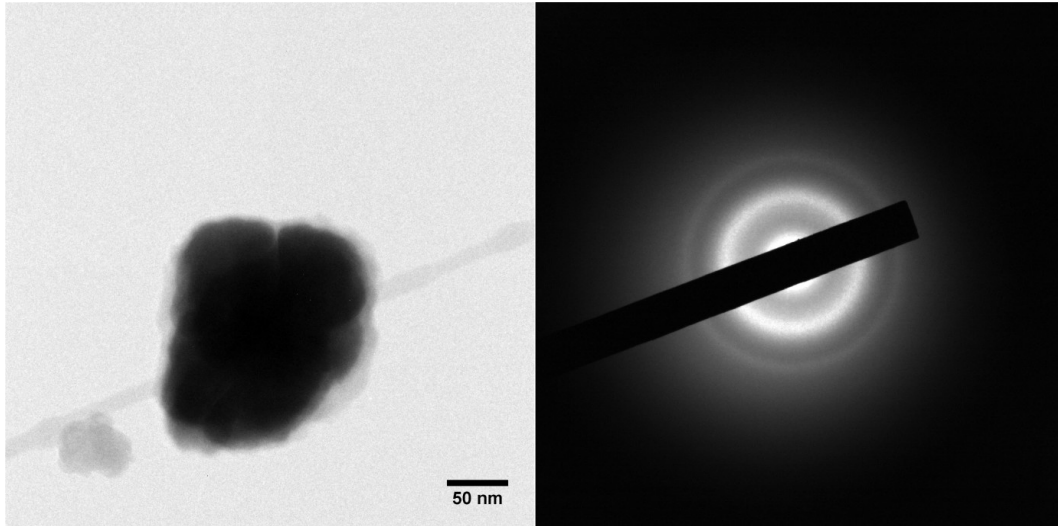


Abbildung 37: Hochaufgelöste TEM-Hellfeldaufnahme eines Agglomerats aus unausgelagerten MnB-Nanopartikeln (links) und Elektronenbeugungsbild von einem dieser amorphen Agglomerate (rechts).

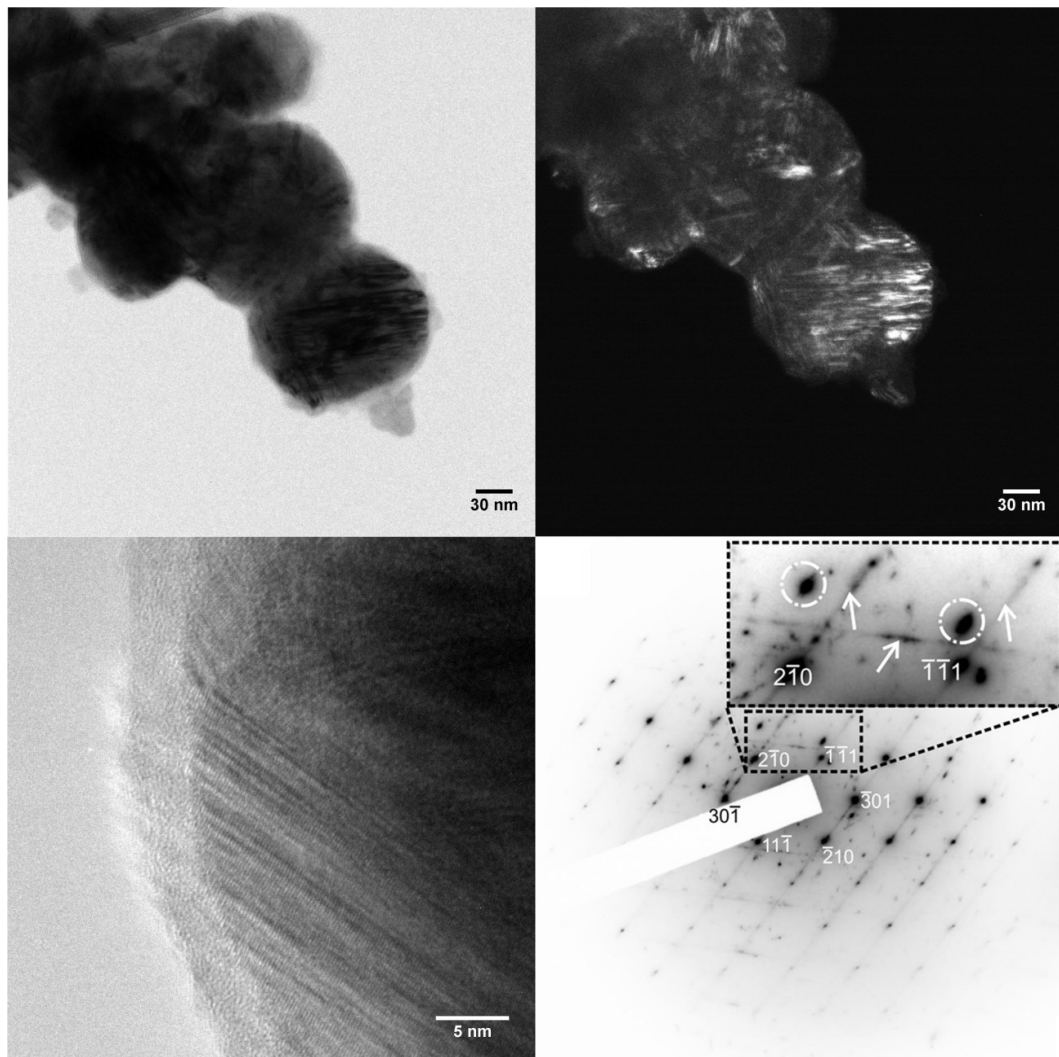


Abbildung 38: Hochaufgelöste TEM-Abbildungen von MnB-Nanopartikeln (800 °C) im Hellfeld (o.l.) und Dunkelfeld (o.r.) sowie eine Hellfeldaufnahme mit höherer Vergrößerung, die Stapelfehler in der {111}-Ebene zeigt (u.l.), SAED-Bild (u.r.).

Der gemittelte Durchmesser der Partikel, die bei 800 °C thermisch behandelt worden waren, wurde für 54 Einzelpartikel bestimmt und betrug 54(48) nm. Die Größenverteilung der Partikel ist in Abbildung 39 dargestellt. Zum Vergleich wurde für 466 Partikel der amorphen Probe der gemittelte Durchmesser zu 85(41) nm bestimmt (Abbildung 40). Die große Anzahl wurde gewählt, da es sich um eine sehr heterogene Größenverteilung handelt.

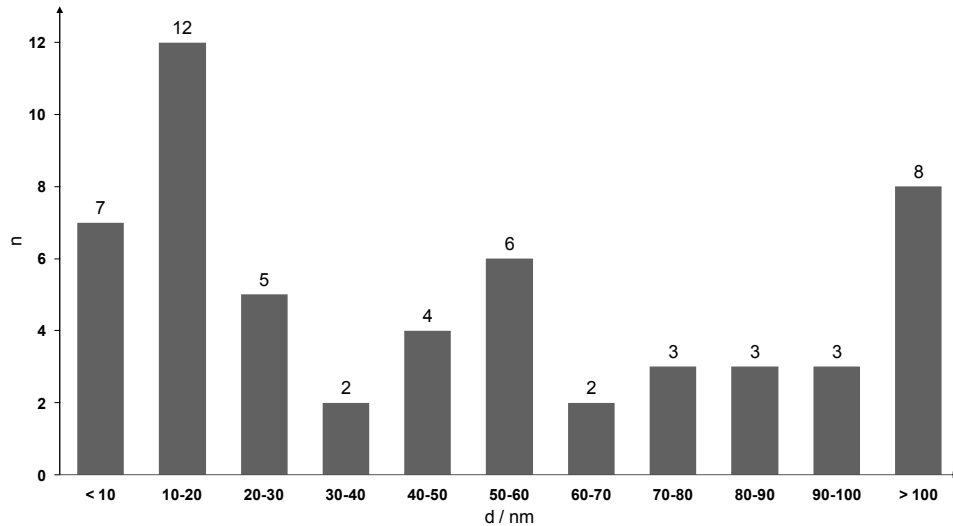


Abbildung 39: Größenverteilung für die α -MnB-Nanopartikel nach der Temperaturbehandlung (54 Nanopartikel).

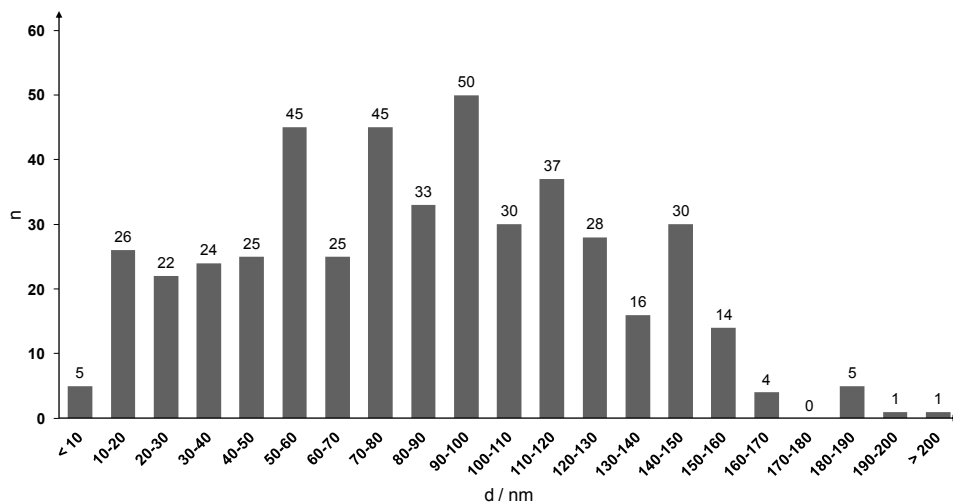


Abbildung 40: Größenverteilung für die amorphen MnB-Nanopartikel vor der Temperaturbehandlung (466 Nanopartikel).

Magnetische Messungen wurden mit einem VSM-Gerät durchgeführt. Dabei konnte α' -MnB als semi-hartmagnetisches Material charakterisiert werden. Die Hysteresekurven zwischen 100 und 300 K (Abbildung 41) zeigen Koerzitivfeldstärken von $30,2 \text{ kAm}^{-1}$ bei 300 K bis $73,2 \text{ kAm}^{-1}$ bei 100 K. Die Koerzitivfeldstärke steigt linear mit sinkender Temperatur an. Die Sättigungsmagnetisierung steigt ebenfalls von $70 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ($0,83 \mu_B$ pro Formeleinheit) bei 300 K auf $80 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ($0,99 \mu_B$ pro Formeleinheit) bei 100 K. Die Curie-Temperatur wurde zu $545(3) \text{ K}$ bestimmt.

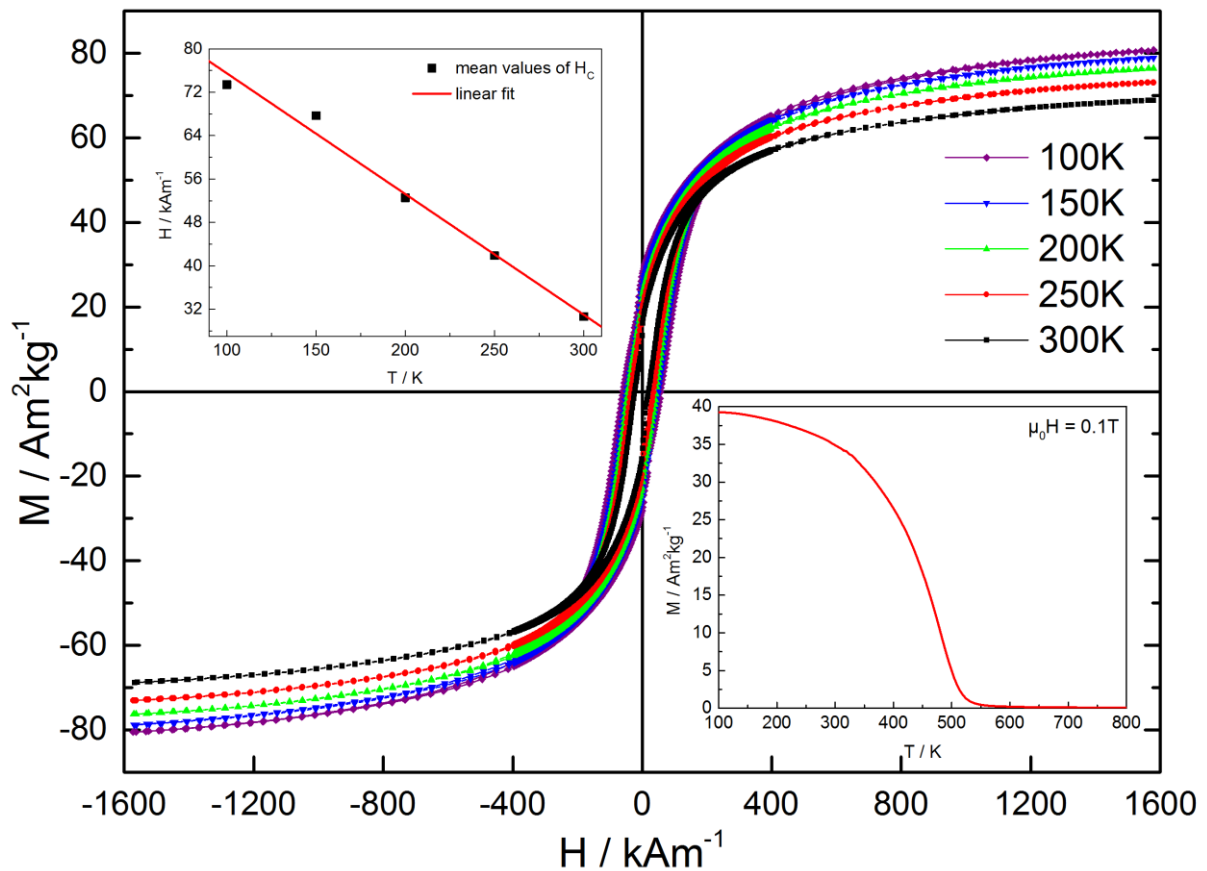


Abbildung 41: Hysteresekurven (fünf Messungen zwischen 100 und 300 K) sowie die Auftragung der Koerzitivfeldstärke gegen die Temperatur als auch der Magnetisierung gegen die Temperatur bei 0,1 T.

DSC-/TG-Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Umwandlungstemperatur von α' -MnB zu β -MnB zu bestimmen. Die Proben wurden zuvor bei 800 °C ausgelagert und jeweils drei DSC-TG-Messzyklen gemessen, bevor die Probe entnommen und weiter analysiert wurde. Abbildung 42 zeigt DSC-Messzyklen für eine Probe des ausgelagerten MnB sowie die TG-Kurve des ersten Aufheizens bis 1400 °C. Die TG-Kurve zeigt lediglich einen geringen Masseverlust ab einer Temperatur von ca. 1100 °C, der auf B_2O_3 zurückgeführt wird, welches sich an der Oberfläche der Nanopartikel^[172] beim Probentransfer in die DSC/TG gebildet haben könnte. Alle weiteren TG-Kurven zeigten keine zusätzliche Massenänderung. Gleiches gilt für die Heiz- und Kühlkurven der DSC, welche ebenfalls keine Signale nach der ersten Heizphase zeigen. Um die Umwandlungstemperatur von α' - zu β -MnB zu bestimmen, wurden Diffraktogramme an Proben nach je drei Messzyklen mit Maximaltemperaturen von 800, 1100, 1250 und 1400 °C aufgenommen (Abbildung 43). Während die Pulverdiffraktogramme der Proben nach Auslagerung bei 600 bis 1100 °C α' -MnB zugeordnet werden können, zeigt das Diffraktogramm der Probe bei 1400 °C β -MnB. Die bei 1250 °C ausgelagerte Probe zeigt neben dem Reflexmuster von α' -MnB zusätzliche Reflexe, welche von β -MnB stammen. Die Phasenumwandlung konnte so in der DSC-Kurve dem endothermen Signal bei ca. 1250 °C zugeordnet werden. Hierbei handelt es sich um eine irreversible Umwandlung.

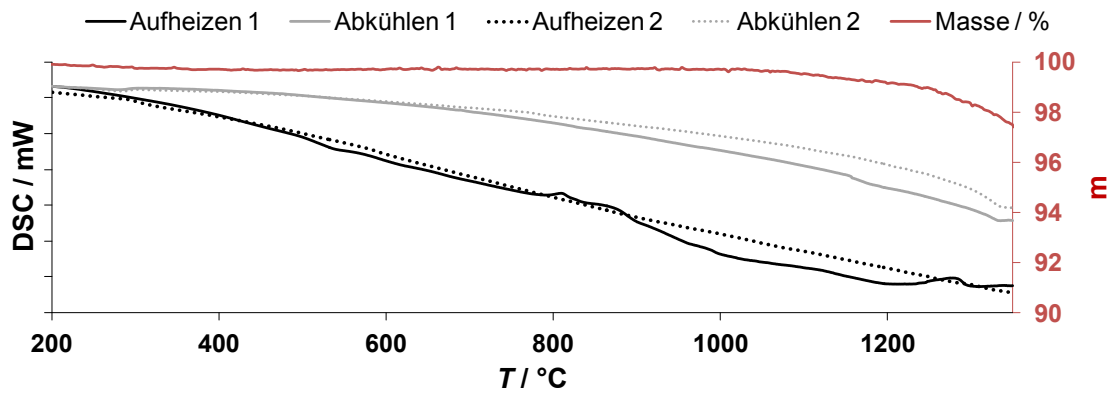


Abbildung 42: DSC-TG-Kurven zweier Messzyklen an derselben Probe von bei 800 °C ausgelagertem MnB gemessen bis 1400 °C.

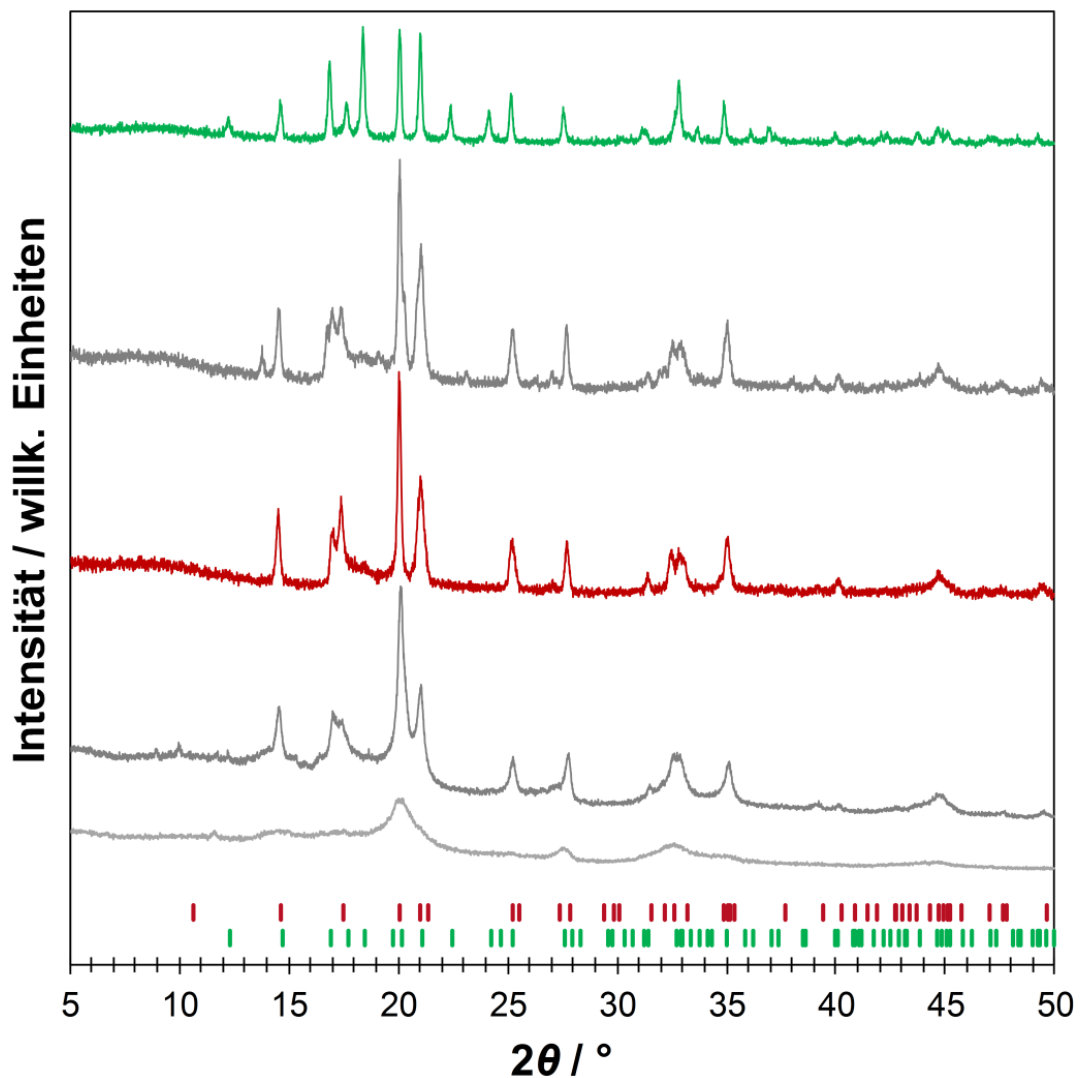


Abbildung 43: Pulverdiffraktogramme von MnB nach der Temperaturbehandlung bei 600 (hellgrau) und 800 °C (grau) sowie nach DSC-Messungen bis 1100 (rot), 1250 (dunkelgrau) und 1400 °C (grün). Die Markierungen zeigen die Reflexlagen von α' -MnB (rot) und β -MnB^[92] (grün).

3.2.2.3. Eisen- und Cobaltmonoborid, FeB und CoB

Die wie in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben aus Eisen(II)-bromid bzw. Cobalt(II)-chlorid und Lithiumtetrahydridoborat synthetisierten Proben von FeB und CoB wurden in Glaskapillaren röntgenografisch untersucht. Die Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 44 gezeigt.

Wie bereits von Rades et al.^[15] beobachtet ist ein Produkt FeB in einer Tieftemperaturmodifikation. Aus CoCl_2 erhält man CoB im FeB-Strukturtyp. Zwei zusätzliche Reflexe sind im Bereich von 10° bis 14° zu erkennen. Diese konnten keinem bekannten Cobaltoxid, -borat oder -borid zugeordnet werden. Sie könnten mit Graphit, der aus adsorbiertem Lösungsmittel entstanden sein könnte, erklärt werden.

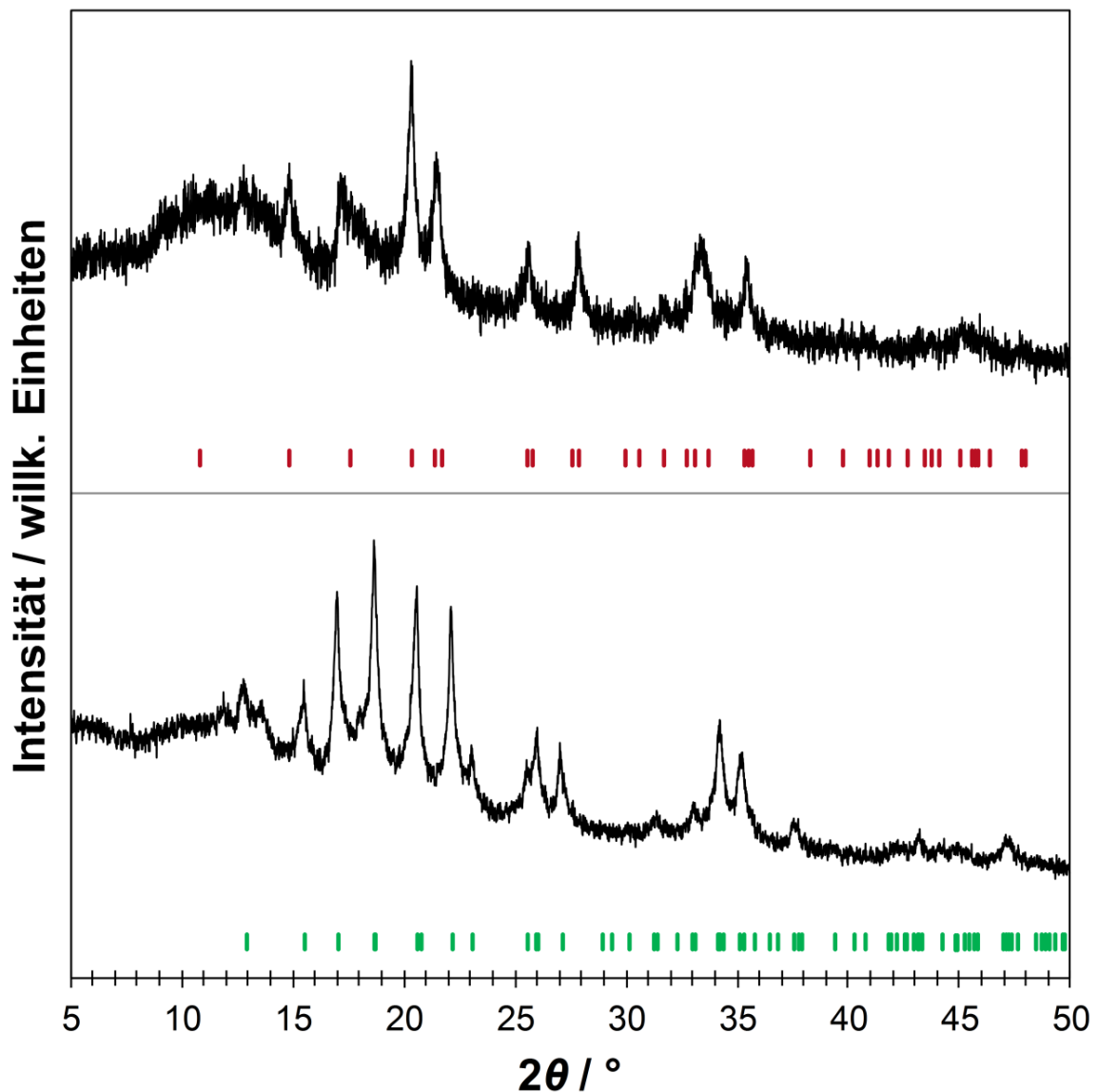


Abbildung 44: Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-FeB}$ (oben) mit Reflexlagen von $\alpha\text{-FeB}$ (rot)^[143] sowie Pulverdiffraktogramm von CoB (unten) mit Reflexlagen von CoB (grün).^[300]

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von CoB in Abbildung 45 zeigen ein Agglomerat von kristallinen Nanopartikeln. Die Auswertung der Elektronenbeugungsbilder identifiziert

die kristalline Phase ebenfalls als CoB. An der Oberfläche der Agglomerate ist eine amorphe Schicht zu erkennen. Mittels EDS wurden Co, B, C, O sowie Cu, welches vom Netzchen stammt, nachgewiesen. Die Überlagerung der intensiven Kohlenstoff-K-Linie mit der Bor-K-Linie verhinderte die quantitative Bestimmung des Borgehalts.

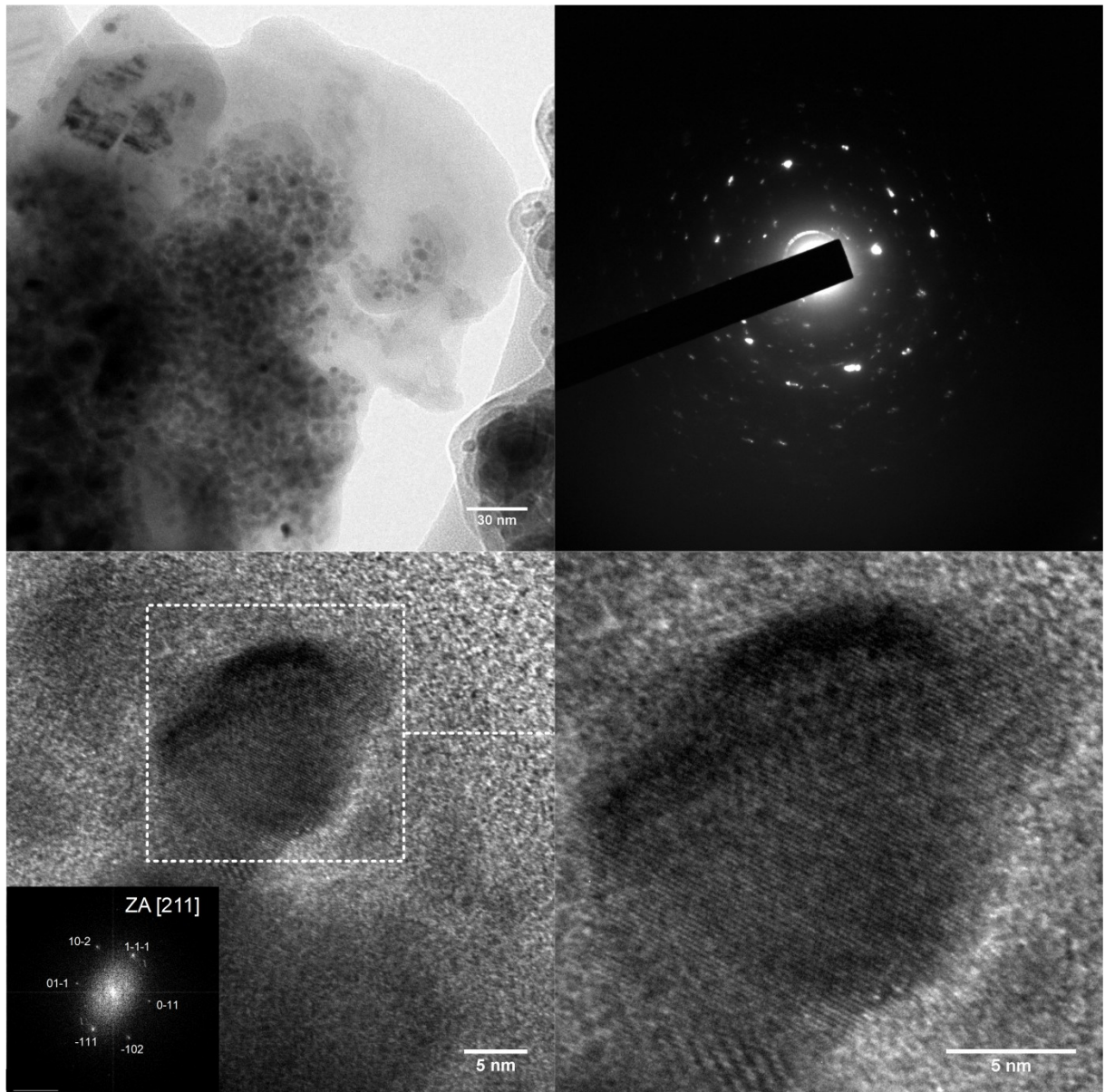


Abbildung 45: Transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahmen von einem Agglomerat von CoB Nanopartikeln (o.l.) und das Elektronenbeugungsbild aufgenommen am Agglomerat (u.l.) sowie eine Hellfeldaufnahme eines isolierten CoB-Nanopartikels (u.l.) mit einer Ausschnittsvergrößerung (u.r.).

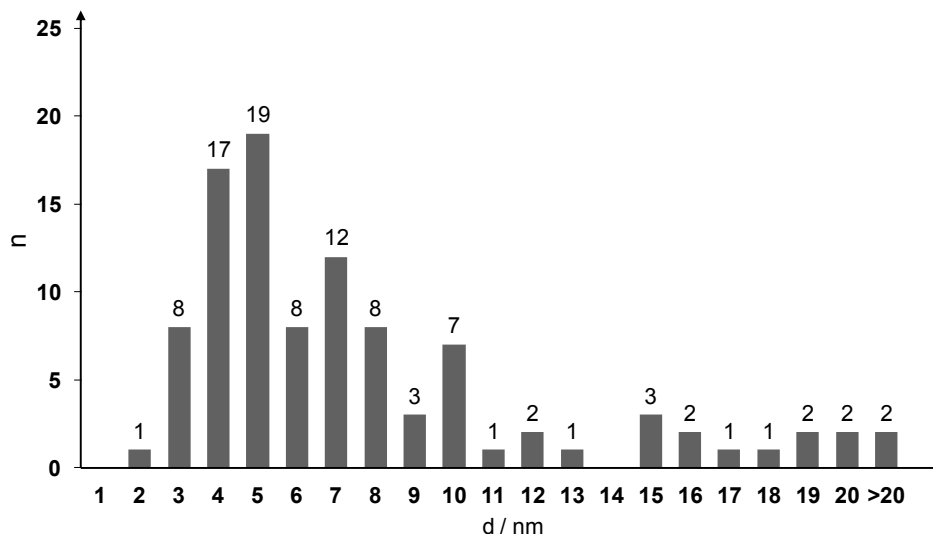


Abbildung 46: Größenverteilung der CoB-Nanopartikel.

3.2.2.4. Schlussfolgerungen

Über die hier beschriebene Syntheseroute konnten Nanopartikel von α' -MnB, α -FeB und CoB erhalten werden. α' -MnB und CoB konnten zum ersten Mal in Lösung synthetisiert werden. MnB wurde in einer wenig bekannten Tieftemperaturphase mit Stapelfehlordnung erhalten. CoB kristallisierte hingegen im bekannten FeB-Strukturtyp.

Die erhaltenen CoB-Nanopartikel sind mit 8(5) nm klein. Die Nanopartikel liegen mit einer amorphen Schicht, deren Zusammensetzung nicht abschließend geklärt werden konnte, bedeckt vor. Sie enthält möglicherweise Kohlenstoff.

Die Kristallstruktur der MnB-Nanopartikel konnte unter Annahme von Stapelfehlern mit einer sich vom CrB-Strukturtyp ableitenden Struktur beschrieben werden. Simulationen mit dem Programm DIFFaX ermöglichten die Anpassung des Diffraktogramms und eine Beschreibung der Fehlordnung. Stapelfehler wurden bereits früher für Nanopartikel der Monoboride FeB^[13] und NiB^[171] beschrieben. Die Nanopartikel sind mit einer durchschnittlichen Größe von 85(41) nm groß. Mittels DSC-Messungen und röntgenographischer Untersuchungen der Proben konnte für MnB-Nanopartikel die irreversible Umwandlung von der ungeordneten Tieftemperaturmodifikation in die geordnete Hochtemperaturmodifikation bei 1250 °C bestimmt werden.

Im Vergleich zu mechanochemisch von Yin et al.^[97] hergestelltem, nanoskaligem MnB ($H_C = 4$ kA/m, $M_S = 50$ Am²/kg bei 300 K) zeigt nasschemisch synthetisiertes, hier beschriebenes α' -MnB eine höhere Sättigungsmagnetisierung. Verglichen mit β -MnB von Fries et al.^[9] (141 Am²/kg bei 300 K, $T_C = 567$ K) ist die Sättigungsmagnetisierung jedoch deutlich geringer. Die unterschiedlichen Modifikationen von MnB zeigen demnach unterschiedliche magnetische Eigenschaften. Dies steht im Kontrast zu den nahezu identischen magnetischen Eigenschaften von α - und β -FeB.^[142]

Der Magnetismus von manganhaltigen Verbindungen ist stark von den Metall-Metall-Abständen in der Struktur abhängig. Gercsi et al.^[301,302] beschrieben den Zusammenhang von

Mn-Mn-Abstand und Magnetismus für MnP. Mn-Mn Abstände bis zu 266 pm führen demnach zu nicht-magnetischen Zuständen, zwischen 266 und 295 pm tritt parallele Wechselwirkung auf, von 295 bis 337 pm antiparallele Wechselwirkung und darüber wieder ferromagnetische Kopplung der Manganatome. In MnB ändern sich die Abstände beim Übergang vom FeB-Strukturtyp (β -MnB) zum CrB-Strukturtyp (α -MnB) nur wenig. In Tabelle 8 sind die Mn-Mn Abstände in α -MnB und β -MnB aufgeführt. Werden die an MnP beobachteten Abhängigkeiten der Spinkopplung von den Mn-Mn-Abständen auf MnB übertragen so reichen die geringen Unterschiede aus, um das unterschiedliche magnetische Verhalten von α' - zu β -MnB zu begründen. Während nach diesem Modell in α -MnB vier parallele und zwei anti-parallele Wechselwirkungen vorkommen, liegen bei β -MnB sechs parallele und vier anti-parallele Wechselwirkungen vor. Dieser Unterschied in Mangan-Mangan-Abständen erklärt damit zwar den Unterschied in der Sättigungsmagnetisierung qualitativ, jedoch sind theoretische Untersuchungen nötig um den Unterschied auch qualitativ beschreiben zu können. Außerdem ist eine Abweichung der Mn-Mn-Abstände zwischen der ungeordneten Phase α' -MnB, untersucht in dieser Arbeit, und geordnetem α -MnB anzunehmen. Untersuchungen an α -MnB-Einkristallen sind nötig.

Tabelle 8: Mn-Mn Abstände in α -MnB und β -MnB sowie deren Einordnung nach Gercsi et al.^[302]

Mn-Mn	Anzahl _{Mn}	α -MnB	β -MnB	Einordnung
d _{1,1}	4	265,38 pm	266,77 pm	nicht-magnetisch ↔ ferromagnetisch
d _{1,2}	2	267,36 pm	270,11 pm	ferromagnetisch
d _{2,1}	2	295,30 pm	296,69 pm	ferromagnetisch ↔ anti-ferromagnetisch
d _{2,2}	2	300,50 pm	297,70 pm	anti-ferromagnetisch

3.2.3. Exkurs: Nanoskalige Nickelboride

Da die Umsetzung von Cobalt(II)-chlorid nicht das aus der Literatur zu erwartende Co₂B als Produkt ergab, wurde die Umsetzung ebenfalls mit Nickel(II)-chlorid durchgeführt. Ziel war die mögliche Synthese von NiB. Die Synthese erfolgte wie in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben unter Verwendung der Chemikalien, die in Tabelle 9 aufgelistet sind. Der für die Synthese verwendete Aufbau ist im Kapitel 2.1.2 näher beschrieben.

Tabelle 9: Verwendete Chemikalien.

Name	M / g mol ⁻¹	Reinheit / %	Anbieter
Diethylenglykoldibutylether*	218,3	> 98	Merck
Lithiumtetrahydridoborat	21,8	90	Sigma-Aldrich
Nickel(II)-chlorid-hexahydrat*	237,7	98	Riedel-de Haën

* getrocknet nach Angaben in Kapitel 2.1.3

Abbildung 47 zeigt das Pulverdiffraktogramm einer so erhaltenen Probe (800 °C, 2 h). Die Anpassung mit der Rietveld-Methode (TOPAS^[361]) ergab Phasenanteile von 76 % für Ni₃B^[116] (Kristallitgröße 53(3) nm) und 24 % Ni₂B^[303] (Kristallitgröße 25(2) nm).

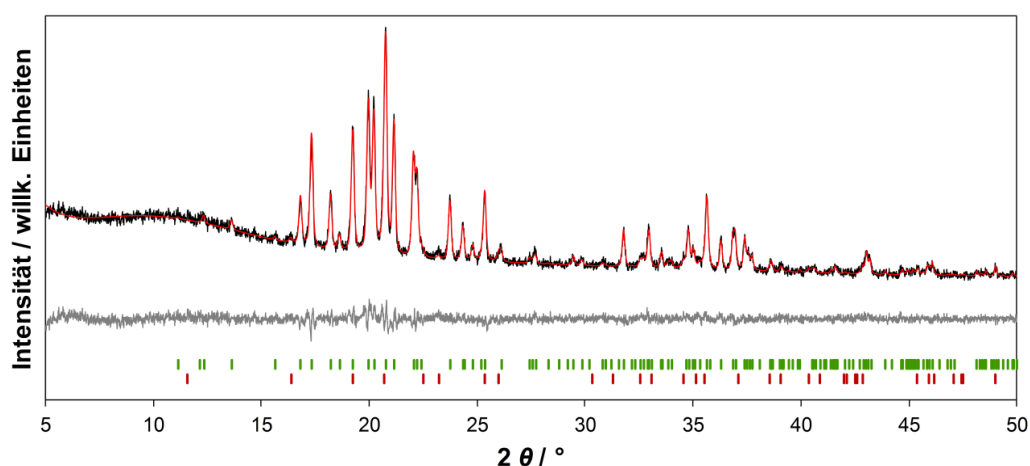


Abbildung 47: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von Nickelboriden (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung der Strukturen von Ni₃B (grün)^[116] und Ni₂B (dunkelrot)^[304], darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 10: Mess- und Gitterparameter nach Rietveld-Verfeinerung der Strukturen von Ni₃B und Ni₂B.

Summenformel	Ni ₃ B				Ni ₂ B			
Raumgruppe	Pbnm				I4/mcm			
Gitterparameter	a = 438,65(2) pm b = 521,68(2) pm c = 660,87(2) pm				a = 498,9(1) pm c = 424,4(2) pm			
Atomlagen und Besetzungsfaktoren	x/a	y/b	z/c	Bes.	x/a	y/b	z/c	Bes.
B1	0,433	0,890	1/4	1	0,000	0,000	1/4	1
Ni1	0,347	0,178	0,061	1	0,170	0,670	0,000	1
Ni2	0,864	0,028	1/4	1	-	-	-	-
U _{iso}	B1	1			1			
	Cr1	1			1			
Formeleinheiten	4				4			
Elementarzellvolumen	151,228(5) Å ³				105,62(6) Å ³			
Kristallitgröße	53(3) nm				25(2) nm			
Phasenanteil	75,6(6) %				24,4(6) %			
Linearer Absorptionskoeffizient	399,70(2) cm ⁻¹				120,71(7) cm ⁻¹			
R _{Bragg}	1,482				1,041			
Nullpunktverschiebung / 2θ	0,00010(5) °							
Temperatur	293 K							
Wellenlänge	0,70930 Å							
Verfeinerungsbereich / 2θ	5 - 50°							
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10							
Profilfunktion	p-V TCHZ							
R _{wp}	4,19							
R _p	3,30							
GOF	1,13							
R _{exp}	3,72							

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 48 zeigen Agglomerate von kristallinen Nanopartikeln. Die im Röntgenpulverdiffraktogramm identifizierte Phasen konnten in den Elektronenbeugungsbildern ebenfalls erkannt werden. Zwischen den Partikeln ist eine amorphe Schicht zu erkennen.

Die Auswertung der energiedispersiven Spektren zeigt einen hohen Kohlenstoffanteil. Ob dieser von der Probe oder dem Kohlenstofffilm des Probenhalters stammt, kann nicht festgestellt werden. Desweiteren wurden Nickel, Sauerstoff, Silicium sowie Kupfer, welches vom Netzchen stammt, detektiert. Silicium tritt bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen immer als Verunreinigung auf, welche auf die verwendeten Glasfiltertiegel zurück geführt werden kann. Der Sauerstoffanteil ist sehr gering. Bor wurde nicht zweifelsfrei detektiert, da der hohe Kohlenstoffanteil dieses maskiert. Das Borsignal ist in der Schulter der Kohlenstoff K-Linie zu erkennen. Die starke Überlagerung verhindert jedoch die quantitative Bestimmung.

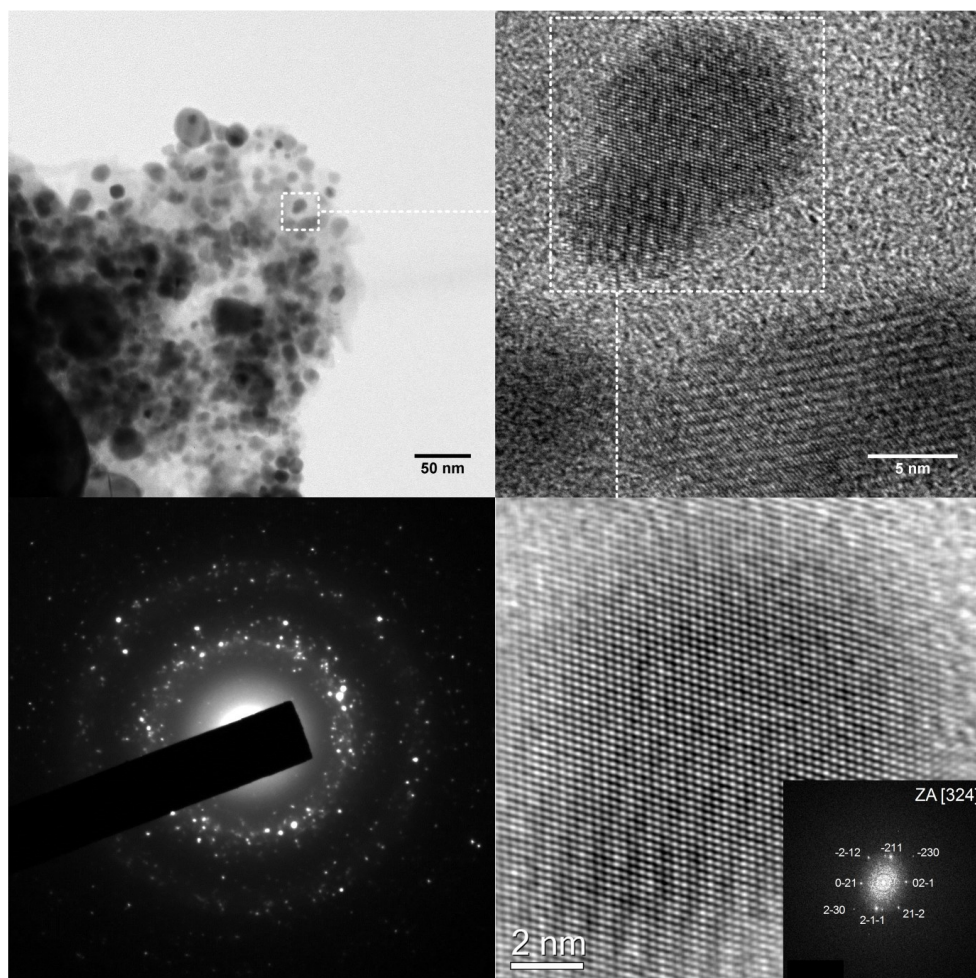


Abbildung 48: Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahmen an einem Agglomerat von Nickelborid-Nanopartikeln (o.) mit einer fouriergefilterten Phasenkontrastabbildung eines Ni_3B -Partikels in [324] Zonenachsenorientierung (u.r.) sowie das Elektronenbeugungsbild aufgenommen am Agglomerat (u.l.).

Die Durchschnittsgröße von 100 Einzelpartikeln wurde zu 12(5) nm bestimmt. Die Größenverteilung der Partikel ist in Abbildung 46 dargestellt. Die elektronenmikroskopischen

Aufnahmen zeigten jedoch vereinzelt große Partikel mit Kantenlängen von 100 bis 300 nm. Das Agglomerat in Abbildung 50 zeigt beispielhaft die Größenunterschiede unter den Nanopartikeln.

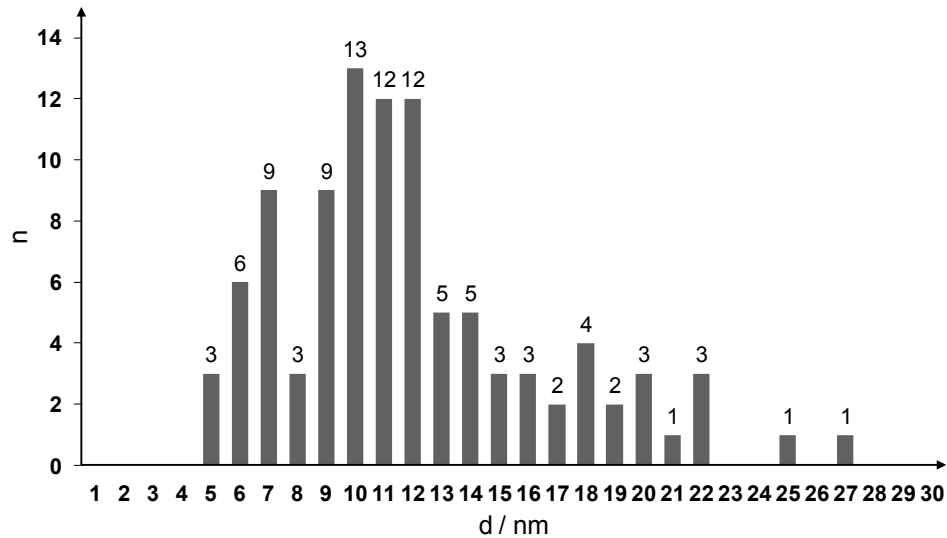


Abbildung 49: Größenverteilung von Ni_3B -Nanopartikeln.

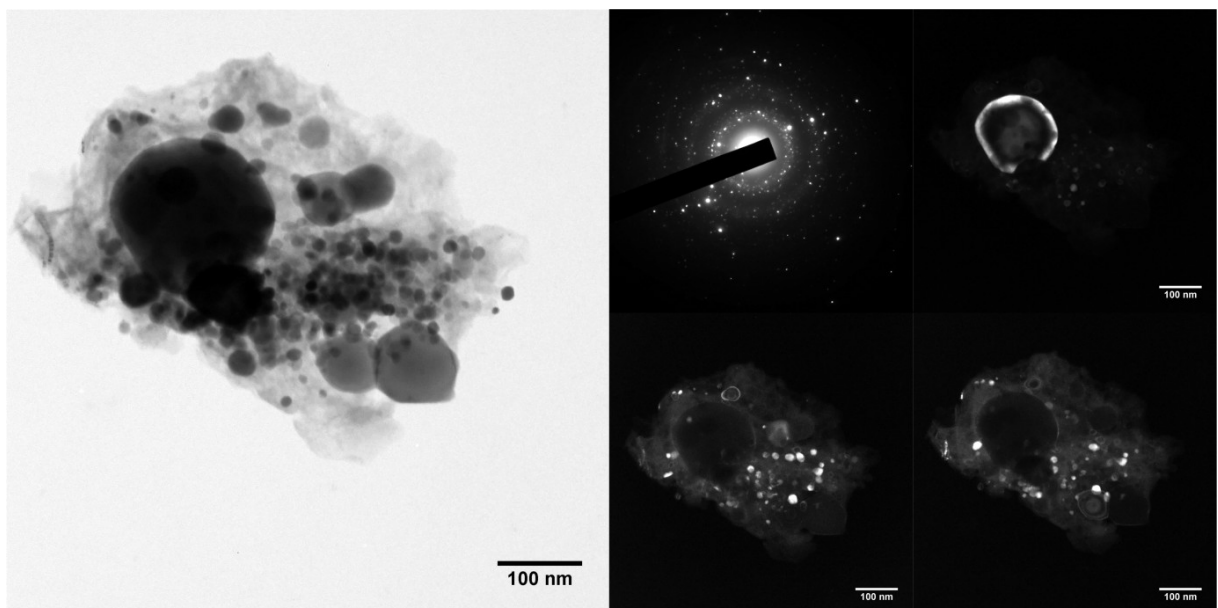


Abbildung 50: Transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahmen von einem Nickelborid-Agglomerat (l.) sowie das Elektronenbeugungsbild und drei Dunkelfeldaufnahmen unter Verwendung verschiedener gebeugter Strahlen (r.).

Bei der Umsetzung von Nickel(II)-chlorid in Diethylenglykoldibutylether wurde nanoskaliges Ni_3B mit Ni_2B als Nebenphase erhalten. Das Monoborid NiB konnte nicht erhalten werden.

3.3. Synthese und Charakterisierung ternärer Boride

3.3.1. Synthese nanoskaliger Boride $(\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y)_2\text{B}$ aus Wasser

Ternäre Boride der Systeme Co-Fe-B und Co-Ni-B wurden durch Präzipitation in Wasser synthetisiert. Die Durchführung erfolgte in Anlehnung an Kapfenberger et al.^[12,16] In einem zuvor ausgeheizter Rundkolben mit Tropftrichter wurden die in Tabelle 11 genannten Edukte in 150 ml entgastem, vollentsalzten Wasser gelöst. Die Menge wurde so gewählt, dass die eingesetzten 1 g NaBH_4 zwei Äquivalenten bezogen auf die Ladung der Metallkationen entsprachen. NaBH_4 wurde in 100 ml entgastem Wasser gelöst und der Metallsalzlösung langsam über den Tropftrichter zugegeben. Die farbige Metallsalzlösung verlor unter Gas- und Hitzeentwicklung ihre Farbe und ein schwarzer Niederschlag präzipitierte. Dieser wurde nach einer Stunde Rühren unter Schutzgas filtriert und mit 50 ml Wasser sowie 100 ml Aceton gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde thermisch im Vakuum nachbehandelt (500 °C, 2 h). Hierzu wurde es unter Schutzgas in ein Schlenkrohr überführt.

Tabelle 11: Verwendete Chemikalien.

Name	M / g mol ⁻¹	Reinheit / %	Anbieter
Natriumtetrahydridoborat	37,8	> 97	Alfa Aesar
Ammoniumeisen(II)-sulfat-hexahydrat	392,1	99	AnalaR NORMAPUR
Cobalt(II)-chlorid-hexahydrat	237,9	97	VWR Chemical
Nickel(II)-chlorid-hexahydrat	237,7	98	Riedel-de Haën

3.3.2. Kristallzucht von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$

Die Synthese von Einkristallen über eine chemische Transportreaktion (siehe Kapitel 2.1.4). In einer Kieselglasampulle wurden entsprechend dem Verhältnis im ternären Borid 500 mg eines Gemisches der in Tabelle 12 aufgeführten Elemente Eisen, Cobalt und Bor mit 100 mg Iod unter Vakuum eingeschmolzen. Die Ampulle wurde drei Wochen bei 1000 °C thermisch behandelt.

Tabelle 12: Verwendete Chemikalien.

Name	M / g mol ⁻¹	Reinheit / %	Anbieter
Iod	126,9	99,8	VWR Chemicals
Bor	10,8	98-99	HC Starck
Eisen	55,8	99,97	ChemPur
Cobalt (1 µm)	58,9	99,8	Merck

3.3.3. Charakterisierung nanoskaliger Boride $(\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y)_2\text{B}$

3.3.3.1. Nanoskalige ternäre Boride $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$

Pulver der Zusammensetzung $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1$) wurden, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, synthetisiert und in Glaskapillaren röntgenografisch untersucht (Abbildung 51). Abbildung 52 zeigt die Auftragung der durch die Rietveld-Methode (Programmpaket TOPAS^[36]) bestimmten Gitterparameter und

Elementarzellenvolumina (Tabelle 13) gegen x . Die Anpassung erfolgte unter Verwendung der modifizierten Thomson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (pV-TCHZ) Profelfunktion. Die Abbildungen der Pulverdiffraktogramme, Anpassungsparameter und Gütefaktoren für alle Proben sind im Anhang (ab Seite I) enthalten.

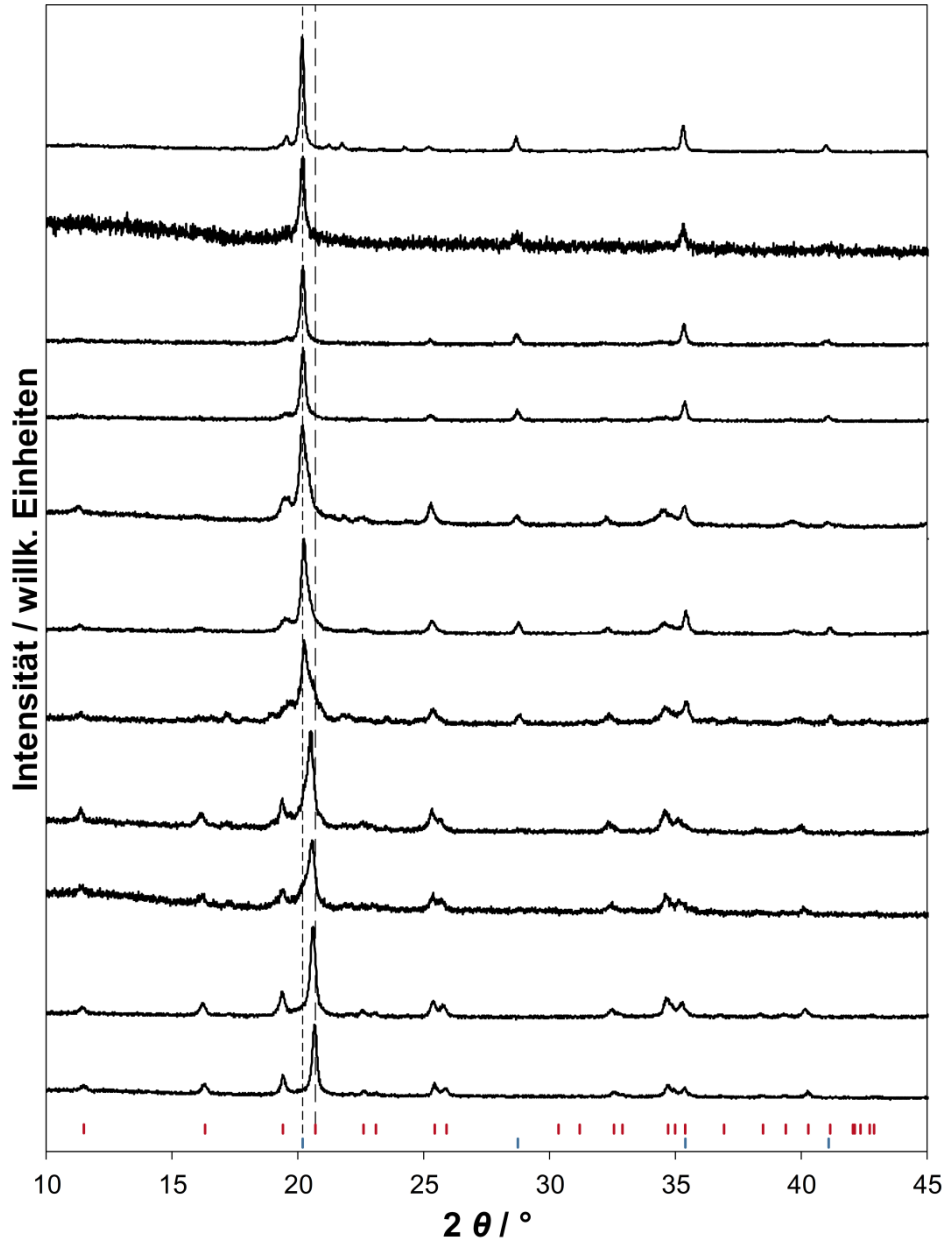


Abbildung 51: Pulverdiffraktogramme von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ (von unten nach oben: $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1$) darunter Reflexlagen von $\text{Co}_2\text{B}^{[304]}$ (rot) und $\alpha\text{-Fe}^{[305]}$ (blau). Die Lagen des (121)-Reflexes von Co_2B und des (011)-Reflexes von $\alpha\text{-Fe}$ sind durch gestrichelte Linien markiert.

Die Diffraktogramme zeigen Reflexe der Dimetallboride ($\text{M}_2\text{B}^{[304]}$) sowie von $\alpha\text{-Fe}^{[305]}$ als Nebenphase. Die Fällung von $\alpha\text{-Fe}$ als Nebenphase konnte trotz Änderung von Syntheseparametern wie Temperatur, pH-Wert, Durchführung der Fällung und Konzentrationen der Metallionen und Reduktionsmittel nicht verhindert werden. Bei $x = 0,6$ und $x = 1,0$ ist Fe_3B als weitere Nebenphase enthalten.

Tabelle 13: Mittels Rietveld-Anpassung bestimmte Gitterparameter, Elementarzellvolumina, Kristallitdurchmesser d, Phasenanteil an (Co,Fe)₂B und Gütewerte der Anpassungen für (Co_{1-x}Fe_x)₂B.

(Co _{1-x} Fe _x) ₂ B (I4/mcm)										
x	a / pm	c / pm	V / Å ³	d / nm	Anteil / %	R _{Bragg}	R _{wp}	R _p	GOF	R _{exp}
0,0	501,33(3)	420,84(4)	105,77(2)	20,1(2)	100	2,491	7,56	5,97	1,03	7,36
0,1	503,00(3)	421,43(4)	106,63(2)	20,6(9)	100	2,977	7,94	6,19	1,16	6,82
0,2	505,03(7)	421,3(2)	107,43(4)	13,9(4)	100	2,597	8,88	6,96	1,14	7,78
0,3	505,94(5)	421,54(6)	107,91(3)	18(2)	83,7(5)	2,917	10,23	7,98	1,07	9,56
0,4	507,9(2)	418,5(3)	107,9(1)	8,0(2)	67,0(6)	3,686	12,90	10,06	1,30	9,94
0,5	509,79(9)	419,2(2)	108,94(6)	8,7(1)	62,9(3)	3,318	8,19	6,28	1,25	6,55
0,6	512,9(2)	420,4(2)	110,59(7)	8,5(2)	58,9(5)	3,084	6,57	4,97	1,47	4,47
0,7	513,8(3)	419,2(5)	110,7(2)	9(2)	34,2(6)	3,606	11,77	9,25	0,99	11,84
0,8	514,6(3)	419,2(5)	111,0(2)	22(2)	25,6(7)	4,302	11,98	9,29	0,98	12,17
0,9	516(3)	419(4)	112(2)	2,6(5)	44(2)	1,624	12,76	9,96	0,91	13,94
1,0	518,4(2)	419,0(3)	112,6(2)	29(2)	12,0(5)	3,999	7,46	5,80	1,59	4,68

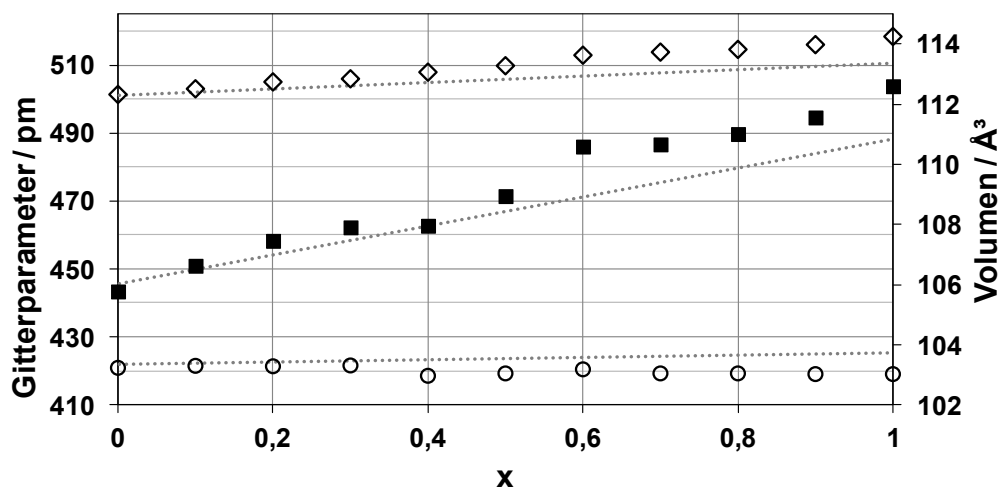


Abbildung 52: Auftragung der Gitterparameter (*a* Raute; *c* Kreis) sowie des Volumens (gefülltes Quadrat) von (Co_{1-x}Fe_x)₂B gegen *x* sowie zwischen den Literaturwerten von Co₂B^[304] und Fe₂B^[122] eingezeichnete Linien.

Der Verlauf der Gitterparameter und der Volumina zeigt den erwarteten Trend.^[148] Eine Abweichung von den erwarteten Werten ist mit steigendem Wert von *x* zu erkennen. Während die Werte von *a* über der Referenzlinie liegen, sinkten die Werte von *c* unter diese. Diese Abweichungen können mit der Bildung von Nebenphasen erklärt werden.

Die Phasenanteile in den Proben wurden mittels Rietveld-Anpassung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53 aufgetragen. In den Proben sind zwei Nebenprodukte, α-Fe und Fe₃B (graue Balken), enthalten. Die bei der Rietveld-Anpassung bestimmten Gitterparameter und Elementarzellvolumina (Tabelle 14) zeigen keinen Hinweis auf einen von *x* abhängigen Einbau von Cobalt in α-Fe; für Fe₃B ist bei zwei Werten keine verlässliche Aussage über eine Abhängigkeit möglich.

Tabelle 14: Mittels Rietveld-Anpassung bestimmte Gitterparameter, Elementarzellvolumina und Phasenanteile der Fremdphasen Fe und Fe₃B bei der Synthese von (Co_{1-x}Fe_x)₂B.

x	Fe (<i>Im</i> $\bar{3}m$)			Fe ₃ B (<i>I</i> $\bar{4}$)			
	a / pm	V / Å ³	Anteil / %	a / pm	c / pm	V / Å ³	Anteil / %
0,0							
0,1							
0,2							
0,3	286,0(2)	23,40(3)	16,3(5)				
0,4	285,32(3)	23,226(8)	33,0(6)				
0,5	285,602(9)	23,296(3)	37,1(3)				
0,6	286,69(2)	23,564(5)	27,2(5)	861,92(6)	431,38(7)	319,6(5)	13,9(5)
0,7	286,25(1)	23,456(3)	65,8(6)				
0,8	286,316(9)	23,471(3)	74,4(7)				
0,9	286,16(3)	23,545(7)	56(2)				
1,0	286,832(9)	23,599(3)	73,3(5)	863,0(1)	430,2(1)	320,4(1)	14,7(5)

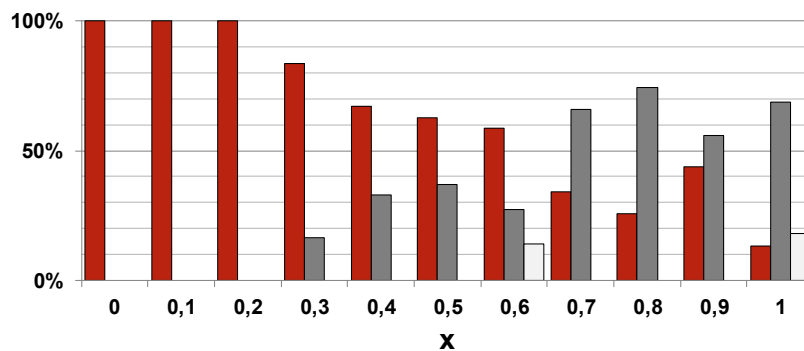


Abbildung 53: Durch Rietveld-Anpassung bestimmte Phasenanteile von (MM')₂B (rot) (M, M' = Co, Fe), α-Fe (dunkelgrau) und Fe₃B (hellgrau) aufgetragen gegen x von (Co_{1-x}Fe_x)₂B.

Die Hauptreflexe von Fe₂B und α-Fe überschneiden sich, weshalb es besonders bei hohen Anteilen von α-Fe zu einer Abweichung der für (Co_{1-x}Fe_x)₂B bestimmten Gitterparameter kommen kann.

Das Verhältnis von Eisen zu Cobalt wurde an Pulvern der Zusammensetzung (Co_{1-x}Fe_x)₂B mit x = 0,0, 0,1, 0,2 und 0,3 mittels EDS bestimmt. Tabelle 15 zeigt den theoretischen Eisenanteil nach der Einwaage und den gemessenen Eisenanteil im Produkt. Die EDS-Ergebnisse stimmen gut mit den Einwaagen überein.

Tabelle 15: Theoretische und gemessene Anteile von Eisen x in (Co_{1-x}Fe_x)₂B.

x (Einwaage)	x ((Co _{1-x} Fe _x) ₂ B)
0,0	0,01(2)
0,1	0,11(4)
0,2	0,21(2)
0,3	0,30(2)

3.3.3.2. Elektrochemische Wasserspaltung an $(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$

Pulver der erwarteten Zusammensetzung Co_2B und $(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$ wurden im Arbeitskreis von Prof. Jaegermann (Fachbereich Materialwissenschaften, TU Darmstadt) als Katalysatoren für die Sauerstoffbildungsreaktion während der elektrochemischen Wasserspaltung untersucht. Die Probenpräparation und das Messprotokoll sind in Kapitel 2.2.6 beschrieben. Abbildung 54 enthält die Zyklovoltogramme für Co_2B und $(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$. Sie zeigen nur ein geringes, vorgelagertes Redox-Signal zwischen 1,0 und 1,3 V. Co_2B hat eine Aktivität von 1,64 V (Überspannung, $\eta = 0,41$ V) bei einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 und ein *onset*-Potential von ca. 1,57 V. Im Vergleich hierzu ist die Überspannung in der eisenhaltigen Probe mit $\eta = 0,33$ V ($U = 1,56$ V) bei einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 und einem *onset*-Potential von ca. 1,5 V stark erniedrigt.

Um die aktiven Oberflächenspezies identifizieren zu können, wurden Photoelektronenspektren am eisenhaltigen Pulver vor als auch nach der elektrochemischen Messung aufgenommen (Abbildung 55). Das Spektrum, das vor der elektrochemischen Messung aufgenommen wurde (Abbildung 55, (a)), zeigt Cobaltsignale bei 778,4 eV ($\text{Co } 2p^{3/2}$) und 793,5 eV ($\text{Co } 2p^{1/2}$). Diese sind für Cobaltboride bekannt.^[306,307] Die Form des Signals weist auf eine partielle Oxidation des Materials hin.^[308,309] Aus dem Spektrum konnte das Metall-zu-Bor-Verhältnis zu 1,95 bestimmt werden mit 67,7 % Cobalt und 32,3 % Eisen. Dies bestätigt die Zusammensetzung von $(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$.

Das Spektrum, das nach der elektrochemischen Messung aufgenommen wurde (Abbildung 55 (b)), weist Signale bei 785,7 eV für Co^{2+} und 789,8 eV für Co^{3+} auf.^[309–311] Die O 1s-Linien (Abbildung 55 (c)) sind für Oxid- und Hydroxid-Ionen typisch, was auf das Vorliegen der Verbindungen CoOOH und/oder Co(OH)_2 hindeutet.^[310,312,313] Das Intensitätsverhältnis zwischen diesen lässt auf eine Mischung von Co(OH)_2 und CoOOH als Oberflächenspezies schließen. Die Probe zeigte keine ausreichende Intensität der Fe 2p/Fe 3p-Signale zur Identifikation der eisenhaltigen Oberflächenspezies.

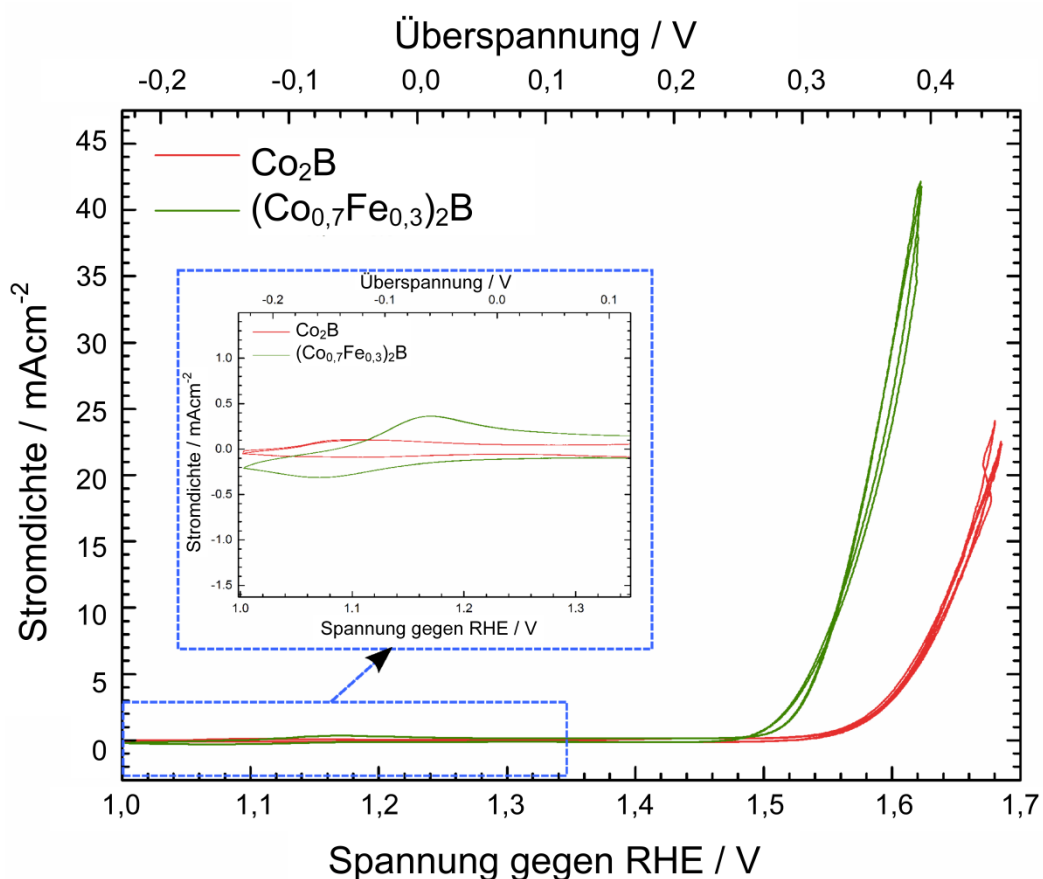


Abbildung 54: Zyklovoltagramme von Co_2B (rot) und $(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{B}$ (grün) in 1 M KOH-Lösung mit einer Scanrate von 10 mV/s. Die Spannung ist gegen die IR-korrigierte, reversible Wasserstoffelektrode (RHE) aufgetragen. Der blaue Kasten ist eine Vergrößerung, welche die Redox-Welle des Cobalts zeigt.

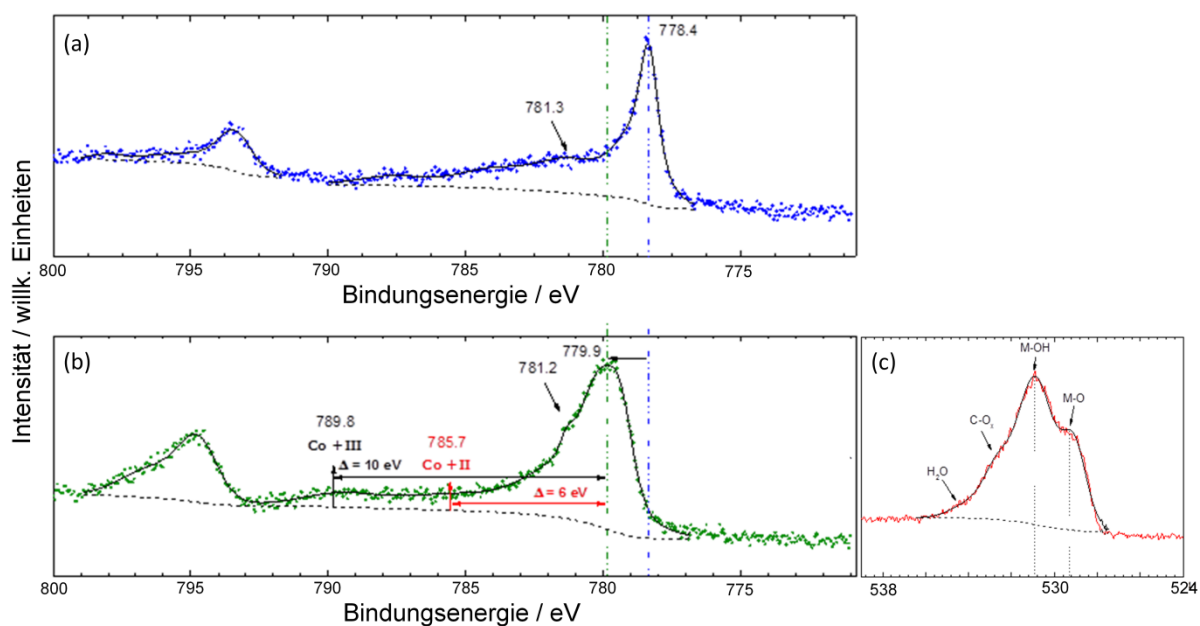


Abbildung 55: Co2p-Photoemissionslinien von $(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{B}$ eingebettet in Indiumfolie (a), nach den electrochemischen Messungen (b) und O 1s-Photoemissionslinie nach den elektrochemischen Messungen (c).

3.3.3.3. Einkristalle von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$

Kristalle von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ wurden, wie in Kapitel 3.3.2. beschrieben, synthetisiert. Die Kantenlänge der erhaltenen Kristalle betrug ca. 0,1 mm (Abbildung 56, oben) bis hin zu mehreren Millimetern (Abbildung 56, unten). Auf einigen Kristallen sind kleine, violette Kristalle zu erkennen, bei denen es sich vermutlich um Iod handelt.



Abbildung 56: $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Kristalle.

Einige Kristalle wurden zu Pulver verrieben und in Glaskapillaren röntgenografisch untersucht. Abbildung 57 zeigt die Diffraktogramme von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ mit $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0$. Die Diffraktogramme wurden mittels Rietveld-Methode (Programmpaket TOPAS^[36]) analysiert. Die Anpassung erfolgte unter Verwendung der modifizierten Thomson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (pV-TCHZ) Profilfunktion. Die Diffraktogramme, Anpassungsparameter und Gütefaktoren sind im Anhang (ab Seite XXII). Das Reflexmuster

stimmt mit dem von $\text{Co}_2\text{B}^{[304]}$ überein. Zusätzliche Reflexe stammen von $\text{Fe}_3\text{B}^{[122]}$, welches als Nebenphase vorliegt. Abbildung 58 zeigt die Auftragung der Ergebnisse der Gitterparameterverfeinerungen und Elementarzellvolumina V (Tabelle 16) gegen x im Vergleich zu den Werten aus Abbildung 52.

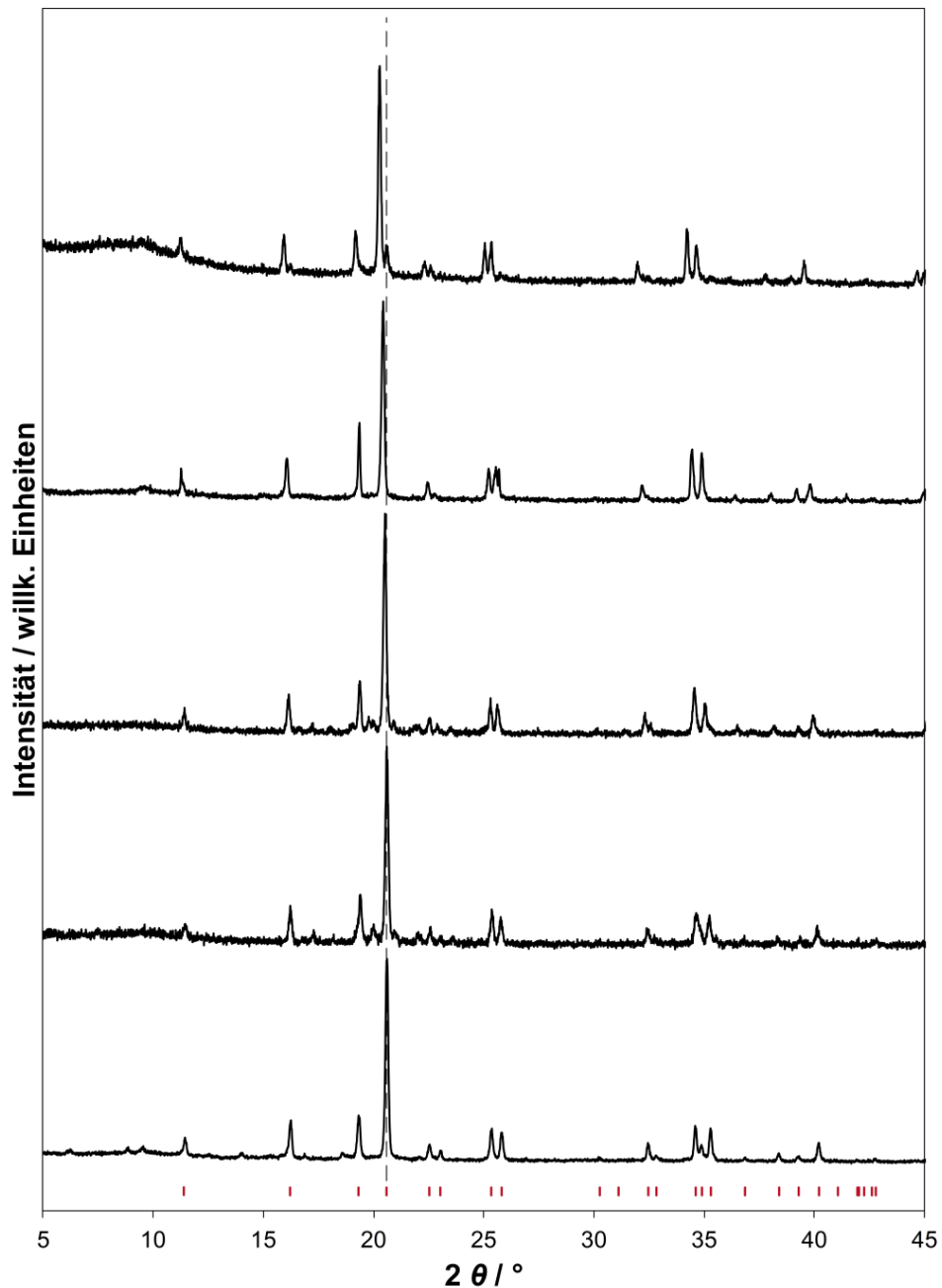


Abbildung 57: Pulverdiffraktogramme der verrießenen Einkristalle von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ mit $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ und 1 (aufsteigend), die Markierungen (rot) zeigen die Reflexlagen von $\text{Co}_2\text{B}^{[304]}$, die Lage des (121)-Reflexes ist durch eine gestrichelte Linie markiert.

Tabelle 16: Mittels Rietveld-Anpassung bestimmte Gitterparameter, Elementarzellenvolumina, Kristallitdurchmesser d, Phasenanteile an $(\text{Co,Fe})_2\text{B}$ und Gütewerte für $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$.

$(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ (I4/mcm)									
x	a / pm	c / pm	V / Å ³	Anteil / %	R _{Bragg}	R _{wp}	R _p	GOF	R _{exp}
0,0	505,20(2)	424,87(2)	108,438(7)	100	2,659	7,49	5,71	1,58	4,73
0,25	502,95(2)	421,13(3)	106,525(9)	85,4(5)	2,097	11,07	8,60	0,98	11,34
0,5	509,31(2)	424,87(2)	110,210(8)	84,7(5)	2,201	10,24	8,15	0,99	10,31
0,75	511,04(3)	425,11(4)	111,02(2)	100	6,516	10,64	7,52	1,67	6,37
1,0	514,08(4)	427,51(4)	112,98(2)	100	2,183	7,87	6,00	1,21	6,5

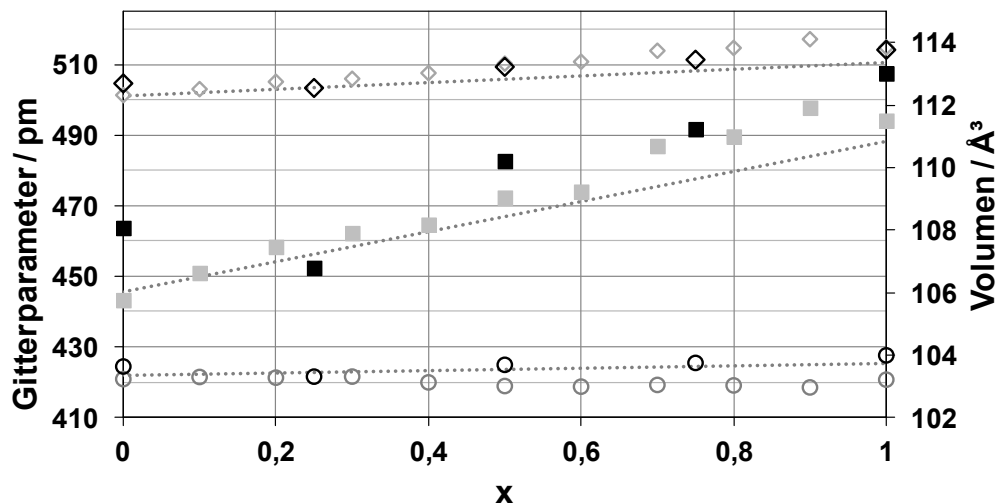


Abbildung 58: Auftragung der Gitterparameter (a Rauten; c Kreise) sowie des Volumens (schwarze Quadrate) der Elementarzellen von Kristallen der Zusammensetzung $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ gegen x sowie die auf Basis von Literaturwerten von $\text{Co}_2\text{B}^{[304]}$ und $\text{Fe}_2\text{B}^{[314]}$ eingezeichneten Referenzlinien im Vergleich zu den Werten, die für nanoskalige Pulver (Abbildung 52, hellgrau) erhalten wurden.

Um das Verhältnis von Eisen zu Cobalt mittels EDS bestimmen zu können, wurden Kristalle in ein Harz aus (Tris(dimethylaminomethyl)phenol, Dodeceny succinylanhydrid und Araldit eingebettet und die Probe poliert. Abbildung 59 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme an einem Kristall.

Für vier ternäre Proben mit den theoretischen Zusammensetzungen $(\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_2\text{B}$, $(\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_{0,50})_2\text{B}$, $(\text{Co}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})_2\text{B}$ und $(\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})_2\text{B}$ ist der Anteil von Eisen in Tabelle 17 aufgeführt. Diese weichen zum Teil von den Einwaagen ab. Während die Proben mit der nominellen Zusammensetzung $(\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_2\text{B}$ und $(\text{Co}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})_2\text{B}$ Kristalle mit der gewünschten Zusammensetzung aufwiesen, enthielt die Probe von $(\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})_2\text{B}$ Kristalle mit leichtem Cobaltüberschuss. Die Probe von $(\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_{0,50})_2\text{B}$ hingegen zeigt einen großen Überschuss an Eisen. Zusätzlich wurden Co_2B und Fe_2B als Referenzsubstanz untersucht. Die Kristalle erscheinen in den Sekundärelektronenbildern homogen, wobei die Rückstreuerelektronenbilder einen elementabhängigen Kontrast aufweisen. Der Kontrast ist aber kein Beweis für eine inhomogene Verteilung der Metalle im Mischkristall. Er ist für alle Kristalle, also auch die binären Referenzen, beobachtet worden, wie in Abbildung 59 für Co_2B gezeigt.

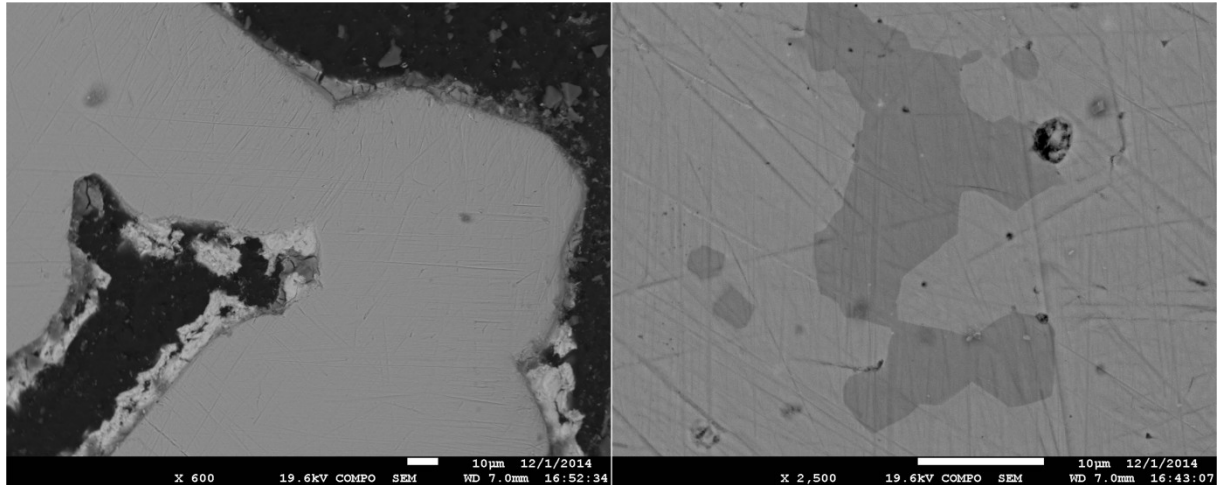


Abbildung 59: Sekundärelektronen-REM-Aufnahme (links) sowie Rückstreuerelektronen-REM-Aufnahme (rechts) der Oberfläche eines in Harz (dunkle Bereiche, nur links) eingebetteten Kristalls von Co_2B .

Tabelle 17: Theoretische und an Kristallen gemessene Anteile von Eisen x am Gesamtmetallgehalt.

Summenformel	x (Einwaage)	x (Kristalle)
$(\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_2\text{B}$	25 %	25(5) %
$(\text{Co}_{0,50}\text{Fe}_{0,50})_2\text{B}$	50 %	75(2) %
$(\text{Co}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})_2\text{B}$	70 %	70(2) %
$(\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})_2\text{B}$	75 %	71,3(4) %

3.3.3.4. Magnetische Charakterisierung eines $(\text{Co}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})_2\text{B}$ -Einkristalls

Für die magnetische Messung wurde ein Einkristall ($12 \mu\text{g}$, $1,62 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$) der Zusammensetzung $(\text{Co}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})_2\text{B}$ ausgewählt (Abbildung 60, rechts). Der Einkristall wurde in einer Glaskapillare (Abbildung 60, rechts) mittels Einkristalldiffraktometrie identifiziert ($I 4/mcm$, $a = 504,50(7)$; $c = 418,50(8) \text{ pm}$; $R_1 = 0,055$).

Zwei Magnetisierungskurven wurden bei 300 K aufgenommen (Kapitel 2.2.4.5). Bei der ersten Messung wurde der Einkristall mit der kristallographischen c-Achse parallel zum Magnetfeld ausgerichtet (Abbildung 60, Kreise). Auf Grund der geringen Größe war in der zweiten Messung eine Ausrichtung des Kristalls senkrecht zum Magnetfeld nicht genau möglich (Abbildung 60, Quadrate). Der Winkel zwischen den beiden Ausrichtungen beträgt ca. 80-85°.

Die Kurven wurden für die Auswertung auf eine einheitliche Sättigungsmagnetisierung skaliert. Der Unterschied in der Sättigungsmagnetisierung lässt sich auf die anisotrope Form des Einkristalls zurückführen. Die magnetokristalline Anisotropieenergie berechnet sich aus der Differenz der Riemann-Integrale unter den winkelabhängig aufgenommenen Magnetisierungskurven. Wählt man den Bereich zwischen 0 und 3 T, ergibt sich für $(\text{Co}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})_2\text{B}$ eine Anisotropieenergie von $57,011 \text{ Jkg}^{-1}$.

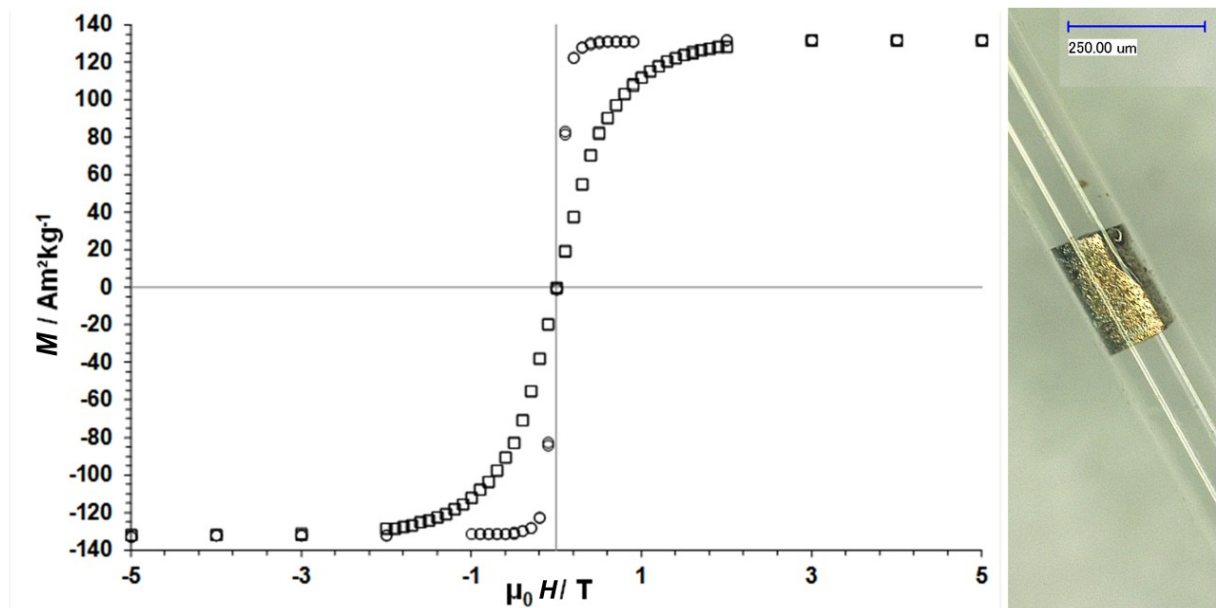


Abbildung 60: Magnetisierungskurven (skaliert) aufgenommen für einen $(\text{Co}_{0,30}\text{Fe}_{0,70})_2\text{B}$ -Einkristall entlang der (Kreise) als auch senkrecht zur (Quadrate) c -Achse, Bild des Kristalls (rechts).

Die magnetokristalline Anisotropiekonstante K_1 berechnet sich über die Reihenentwicklung beschrieben in 2.2.4.2. Für die Berechnung wurde ein Winkel von 80° angenommen. Die erhaltene Anisotropiekonstante beträgt $0,41 \text{ MJm}^{-3}$ bei 300 K und bestätigt damit den Literaturwert von $0,42 \text{ MJm}^{-3}$ bei 300 K.^[150]

3.3.3.5. Nanoskalige ternäre Boride $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{B}$

Pulver der Zusammensetzung $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{B}$ ($y = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1$) wurden wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben synthetisiert und in Glaskapillaren röntgenografisch untersucht (Abbildung 61). Abbildung 62 zeigt die Auftragung der durch die Rietveld-Methode (Programmpaket TOPAS^[36]) bestimmten Gitterparameter und Elementarzellenvolumina (Tabelle 18) gegen y . Die Anpassung der Diffraktogramme erfolgte unter Verwendung der modifizierten Thomson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (pV-TCHZ) Profilfunktion. Die Diffraktogramme, Anpassungsparameter und Gütefaktoren sind im Anhang aufgeführt (ab Seite XII). Die Diffraktogramme zeigen Reflexe des Dimetallborids (M_2B) sowie mit zunehmendem Wert von y Ni und Ni_3B als zusätzliche Phasen.

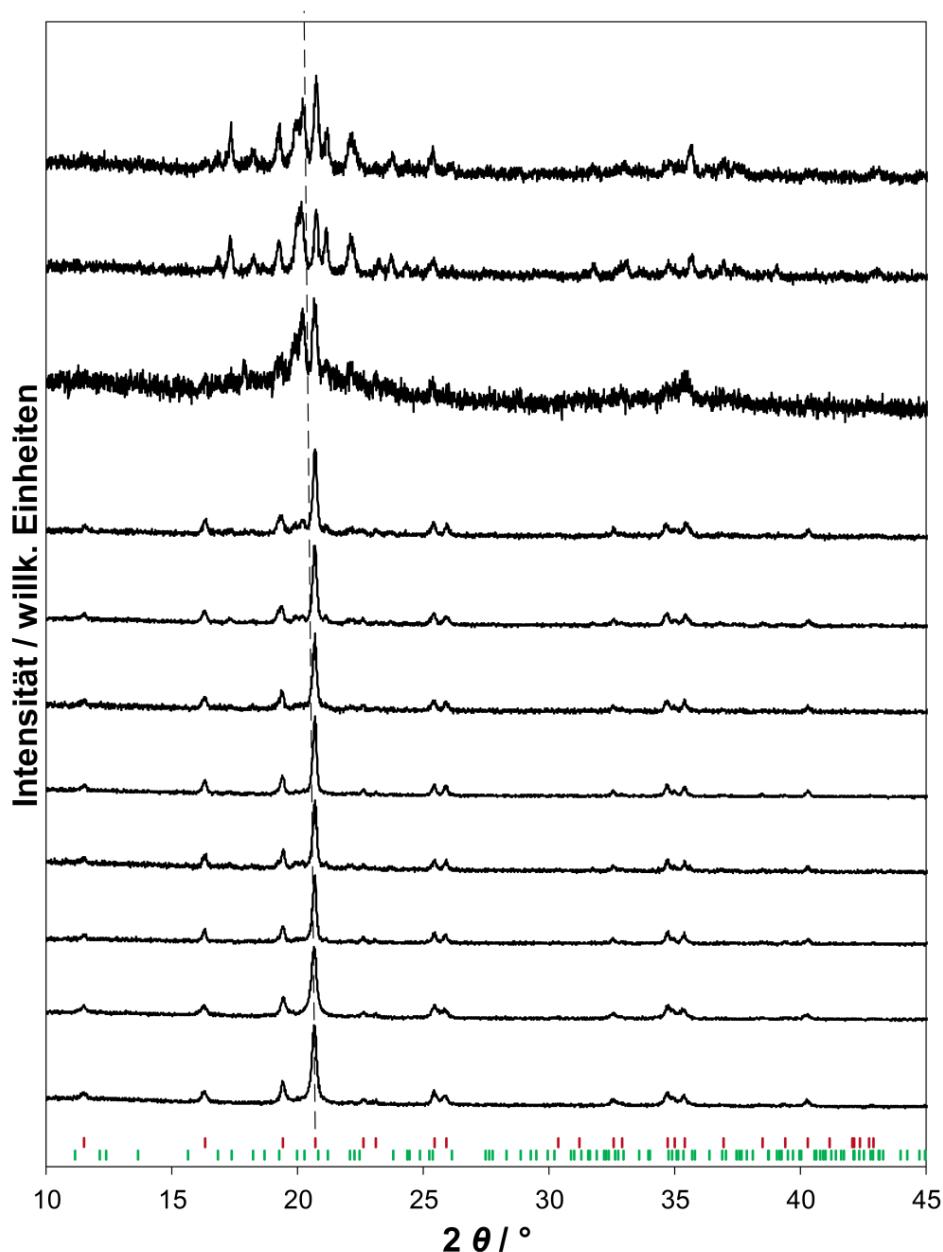


Abbildung 61: Pulverdiffraktogramme von $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{B}$ (von unten nach oben: $y = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1$) darunter Reflexlagen von $\text{Co}_2\text{B}^{[304]}$ (rot) und $\text{Ni}_3\text{B}^{[116]}$ (grün). Die Lagen des (121)-Reflexes von Co_2B ist durch eine gestrichelte Linie markiert.

Die Phasenzusammensetzungen der Proben wurden, wie für $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$, mittels Rietveld-Anpassung bestimmt und sind in Abbildung 63 aufgetragen. In den Proben sind elementares Nickel und Ni_3B als Nebenphasen (graue Balken) enthalten. Tabelle 19 zeigt die Gitterparameter und Elementarzellvolumina von Ni und Ni_3B . Für Nickel lässt sich keine Änderung des Elementarzellvolumens erkennen. Ni_3B zeigt hingegen eine Verkleinerung der Elementarzelle von $152,1(2) \text{ \AA}^3$ bei $y = 0,8$ auf $151,28(3) \text{ \AA}^3$ bei $y = 0,9$. Rundqvist beschrieb das Elementarzellvolumen von Ni_3B als $151,38(1) \text{ \AA}^3$ und das von Co_3B als $152,68(1) \text{ \AA}^3$.^[116] Dies spricht für einen partiellen Einbau von Cobalt in Ni_3B , welcher jedoch im Gegensatz zu dem in $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{B}$ nicht proportional zur Änderung der Metallionenkonzentration in der Lösung verläuft.

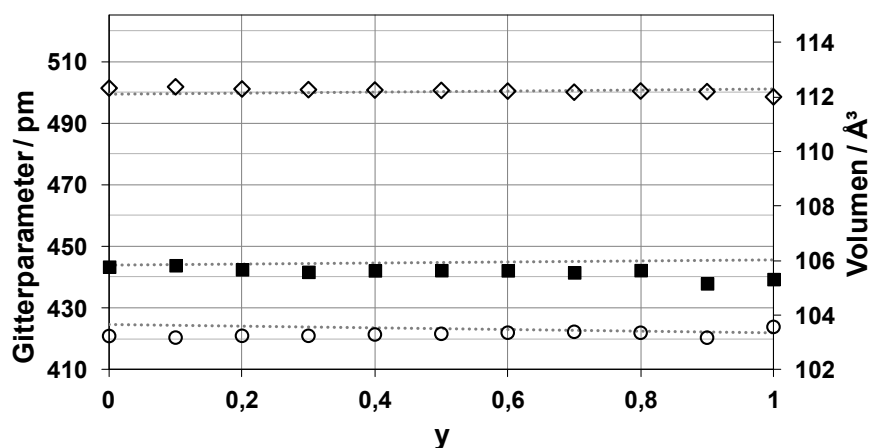


Abbildung 62: Auftragung der Gitterparameter (a Raute; c Kreis) sowie des Volumens (gefülltes Quadrat) von $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{B}$ gegen y sowie zwischen den Literaturwerten von $\text{Co}_2\text{B}^{[304]}$ und $\text{Ni}_2\text{B}^{[303]}$ eingezeichnete Linien.

Tabelle 18: Mittels Rietveld-Anpassung bestimmte Gitterparameter, Elementarzellvolumina, Kristallitgrößen d , Phasenanteil an $(\text{Co,Ni})_2\text{B}$ und Gütewerte der Anpassungen für $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{B}$.

$(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{B}$ ($I4/mcm$)										
y	a / pm	c / pm	V / Å ³	d / nm	Anteil / %	R_{Bragg}	R_{wp}	R_p	GOF	R_{exp}
0,0	501,33(3)	420,84(4)	105,77(2)	20,1(2)	100	2,491	7,56	5,97	1,03	7,36
0,1	501,76(3)	420,33(4)	105,82(2)	19,8(2)	100	2,306	7,75	6,05	1,01	7,68
0,2	501,06(3)	420,91(4)	105,67(2)	36,7(7)	100	1,968	12,75	9,91	0,95	13,37
0,3	500,84(3)	420,91(4)	105,58(2)	53(2)	79,6(6)	2,537	12,13	9,28	0,94	12,95
0,4	500,71(2)	421,34(3)	105,63(1)	38,9(5)	90,6(4)	1,555	8,83	6,95	0,95	9,25
0,5	500,60(4)	421,56(5)	105,64(2)	28,6(6)	85,4(7)	1,896	13,83	10,63	0,91	15,12
0,6	500,37(3)	421,92(4)	105,64(2)	31,7(4)	74,0(4)	1,218	7,10	5,57	0,9	7,50
0,7	500,02(3)	422,21(5)	105,56(2)	31,8(4)	68,9(6)	1,672	9,89	7,74	0,94	10,58
0,8	500,4(2)	421,9(3)	105,63(8)	32(3)	16,2(8)	2,303	9,88	7,83	1,00	9,89
0,9	500,2(5)	420,3(8)	105,2(3)	33(11)	3,6(8)	1,237	9,29	7,39	0,93	9,95
1,0	498,5(2)	423,8(3)	105,3(1)	26(2)	16,1(8)	1,583	9,95	7,90	0,95	10,43

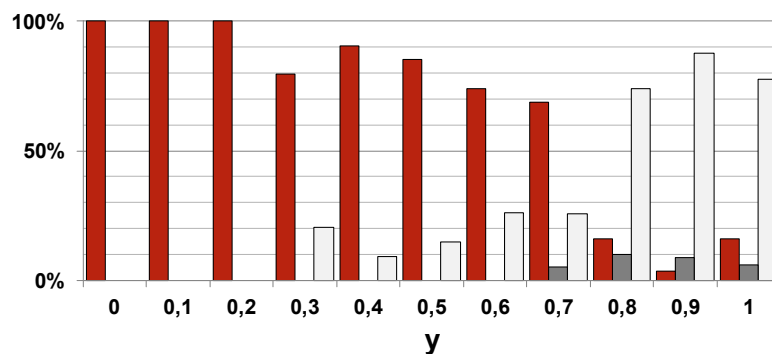


Abbildung 63: Durch Rietveld-Anpassung bestimmte Phasenanteile von $(\text{MM}')_2\text{B}$ (rot)^[304] ($M, M' = \text{Co}, \text{Ni}$), Ni (dunkelgrau)^[305] und Ni_3B (hellgrau)^[116] aufgetragen gegen y .

Tabelle 19: Mittels Rietveld-Anpassung bestimmte Gitterparameter, Elementarzellvolumina, Kristallitdurchmesser d , Phasenanteile an $(\text{Co,Ni})_2\text{B}$ und Gütewerte für $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{B}$.

y	$\text{Ni} (Fm\bar{3}m)$			$\text{Ni}_3\text{B} (Pbnm)$				
	a / pm	$V / \text{\AA}^3$	Anteil / %	a / pm	b / pm	c / pm	$V / \text{\AA}^3$	Anteil / %
0,0								
0,1								
0,2								
0,3				439,48(7)	522,39(9)	661,7(2)	151,91(5)	20,4(6)
0,4				439,0(3)	522,9(4)	662,6(5)	152,1(2)	9,4(4)
0,5				439,2(1)	522,3(2)	662,6(3)	151,75(8)	14,7(7)
0,6				439,19(8)	523,2(1)	661,6(2)	152,03(5)	26,0(4)
0,7	351,7(3)	43,48(8)	5,3(4)	438,3(2)	523,5(2)	661,8(8)	151,84(9)	25,9(6)
0,8	350,04(2)	43,02(5)	9,9(5)	438,8(4)	523,6(5)	661,8(5)	152,1(2)	73,9(9)
0,9	352,21(6)	43,69(2)	8,8(5)	439,19(5)	520,80(6)	661,40(7)	151,28(3)	87,5(8)
1,0	351,1(3)	43,28(9)	6,2(5)	438,24(6)	521,60(8)	661,22(1)	151,14(4)	77,7(8)

3.3.4. Schlussfolgerungen

Nanopartikel der Zusammensetzung $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ und $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{B}$ wurden synthetisiert. Die mittels der Rietveld-Methode bestimmten Elementarzellvolumina für nanoskalige Pulver der Mischkristallreihen $\text{Co}_2\text{B-Fe}_2\text{B}$ und $\text{Co}_2\text{B-Ni}_2\text{B}$ sind in Abbildung 64 zusammengefasst. Als Referenz sind Literaturwerte^[93,304,314] der binären Verbindungen eingezeichnet und mit gestrichelten Linien verbunden worden. Die bestimmten Elementarzellvolumina verändern sich wie erwartet mit der Zusammensetzung. Während die Änderung im System $\text{Co}_2\text{B-Ni}_2\text{B}$ gering ist, steigt das Elementarzellvolumen im System $\text{Co}_2\text{B-Fe}_2\text{B}$ mit steigendem Eisengehalt an.

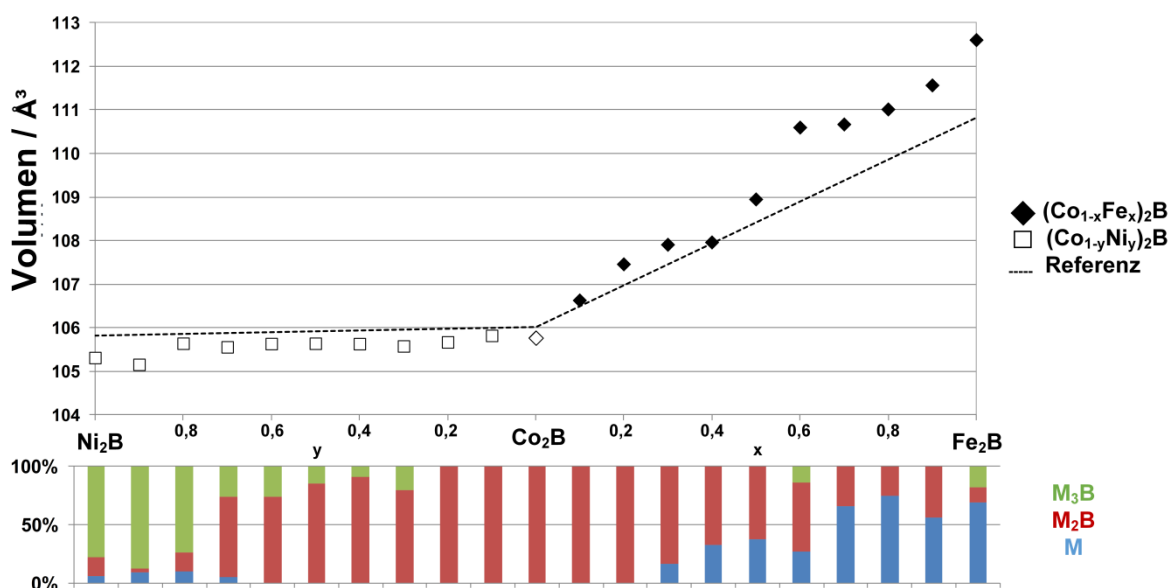


Abbildung 64: Auftragung der Elementarzellvolumina gegen x und y für $(\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y)_2\text{B}$ -Nanopartikel, darunter Phasenanteile (Fe_3B oder Ni_3B , $(\text{Co, Fe, Ni})_2\text{B}$ und Fe oder Ni).

Die nanoskaligen Proben enthalten mehrere kristalline Phasen. Für eisenhaltige Proben treten als Nebenprodukte α -Fe ($Im\bar{3}m$) und Fe_3B ($I\bar{4}$) auf, in den nickelhaltigen Proben bilden sich Ni ($Fm\bar{3}m$) und Ni_3B ($Pbnm$). Ni_3B zeigt bei hohem Cobaltgehalt eine vergrößerte Elementarzelle, was auf einen möglichen Einbau von Cobalt in Trinickelborid hindeutet. Die Reflexe dieser Phasen überschneiden sich mit denen der M_2B -Phasen, weshalb besonders für hohe Anteile an M und M_3B die Gitterparameter von M_2B an Genauigkeit einbüßen. Im Bereich von $x,y \leq 0,2$ konnten phasenreine, ternäre M_2B -Nanopartikel ($M = Co, Fe, Ni$) erhalten werden. Die Cofällung hat sich damit als erfolgreiche Syntheseroute für ternäre Boride herausgestellt.

Die in dieser Arbeit bestimmten elektrochemischen Eigenschaften der Nanopulver von Co_2B und $(Co_{0,7}Fe_{0,3})_2B$ sind in

Tabelle 20 mit Literaturwerten von Masa et al.^[11] für nanoskaliges Co_2B vergleichend dargestellt. Die Messwerte für Co_2B sind in guter Übereinstimmung mit denen aus der Literatur. Die eisenhaltige Probe zeigt im Vergleich eine deutliche Verringerung der Überspannung. Die geringe Überspannung ist vergleichbar mit der von Edelmetallkatalysatoren.^[315,316]

Tabelle 20: Ergebnisse der elektrokatalytischen Charakterisierung von Co_2B und $(Co_{0,7}Fe_{0,3})_2B$ im Vergleich zu Literaturwerten.

	Diese Arbeit		Masa et al. ^[11]
	Co_2B	$(Co_{0,7}Fe_{0,3})_2B$	Co_2B
Katalytische Aktivität bei 10 mA/cm ² (Überspannung)	1,64 V ($\eta = 0,41$ V)	1,56 V ($\eta = 0,33$ V)	1,61 V ($\eta = 0,38$ V)
onset-Potential	1,57 V	~1,5 V	

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Einkristalle im pseudo-binären System Co_2B - Fe_2B über einen für dieses System neue Synthesetechnik, den chemischen Transport, gezüchtet. Die Einkristalle konnten nicht nur als Referenzsubstanzen für die Charakterisierung der Nanomischkristallreihe herangezogen werden, sondern erlaubten auch die Messung der magnetischen Anisotropiekonstante dieser Verbindungen. Sie konnten durch zeitgleich veröffentlichte Werte,^[150] welche an aus der Schmelze erhaltenen Kristallen bestimmt wurden, bestätigt werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorgelegten Arbeit war es, einen grundlegenden Zugang zu Boriden der 3d-Übergangsmetalle durch „bottom up“-Synthesen aus Lösungsmitteln zu entwickeln und zu etablieren. Die metallreichen, nanoskaligen 3d-Übergangsmetallboride, die so zugänglich wurden, weisen ein breites Eigenschaftsspektrum auf, welches sie für den Einsatz auf verschiedenen (Anwendungs)Gebieten interessant macht. In dieser Arbeit interessierte auch die grundsätzliche Frage, ob sich durch Co-Fällung in Gegenwart verschiedener Kationen ternäre Boride synthetisieren lassen. Die Bildung von Mischkristallreihen wurde deshalb für ausgewählte, isotype Boride untersucht.

Zunächst wurden durch Reduktion der Metallkationen Ti^{4+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} mittels Lithiumtetrahydridoborat in Diethylenglykoldibutylether die Boride TiB_2 , VB_2 , CrB_2 , MnB , FeB , CoB und Ni_3B synthetisiert und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert. Für die Untersuchung der Systeme Co-Fe-B und Co-Ni-B wurden Lösungen mehrerer Metallsalze in Wasser mit Natriumtetrahydridoborat umgesetzt. So sollte die Frage geklärt werden, ob eine Co-Reduktion der Kationen Co^{2+} mit Fe^{2+} oder Ni^{2+} überhaupt zu kristallinen, ternären Boriden führt.

Von den erhaltenen Diboriden TiB_2 , VB_2 und CrB_2 ist letzteres zuvor nicht in Form von Nanopartikeln aus Lösung synthetisiert worden. Im Vergleich zu anderen nanoskaligen Diboriden^[173,297] zeigten die hier beschriebenen Produkte keine Phasenbreite. Die Nanokristallite von CrB_2 haben einen Durchmesser von 7(2) nm und bilden Agglomerate, die möglicherweise zusätzlich einen geringen Anteil einer unidentifizierten, amorphen Phase enthalten, wie die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen andeuten. Energiedispersive Röntgenspektren legen nahe, dass die amorphe Phase Bor und Kohlenstoff (als mögliches Abbauprodukt von adsorbiertem Lösungsmittel) enthält. Die magnetische Charakterisierung des nanokristallinen CrB_2 zeigte eine Abweichung von der des Volumenmaterials. Dieses ist in der Literatur antiferromagnetisch beschrieben worden, jedoch konnte für die in dieser Arbeit synthetisierten Pulver kein Maximum der Magnetisierung bei der erwarteten Néel-Temperatur beobachtet werden. Ansonsten widerspricht das magnetische Verhalten einem Antiferromagneten mit antiparalleler Ausrichtung der Spins nicht, außer bei sehr tiefen Temperaturen, bei denen ein Anstieg der Magnetisierung gesehen wird, der möglicherweise auf Spuren ferromagnetischer Verunreinigungen zurückzuführen ist. Ferromagnetische Nebenphasen konnten jedoch analytisch nicht nachgewiesen werden. Die hier beobachtete Abweichung des magnetischen Verhaltens von CrB_2 im Vergleich zu literaturbeschriebenen Volumenproben ist vermutlich auf den ungewöhnlich hohen Anteil von oberflächennahen Atomen im Verhältnis zu Atomen im Kern der sehr kleinen Nanokristallite zurückzuführen und stellt ein interessantes, seltenes Beispiel einer größenabhängigen Eigenschaftsänderung in antiferromagnetischen Verbindungen dar.

Außerdem wurden im Rahmen dieser Arbeit die Monoboride MnB , FeB und CoB nasschemisch synthetisiert. Für MnB und CoB ist dieser Syntheseweg zuvor nicht beschrieben worden. Früher beschriebene Umsetzungen zu Cobaltboriden (in Wasser oder festkörperchemisch) ergaben das Borid Co_2B , nicht CoB , wie in dieser Arbeit beschrieben. Die jetzt erhaltenen Proben von MnB kristallisierten in einer Variante des CrB -Strukturtyps mit Stapelfehlordnung. Diese Tieftemperaturmodifikation wurde als α' - MnB bezeichnet. Thermische Analysen zeigten, dass die Umwandlung von α' - MnB zu β - MnB bei ca. 1250 °C

irreversibel verläuft. Die ferromagnetischen Eigenschaften der α' -Phase unterscheiden sich von der β -Phase, und zwar stärker, als dies für FeB beschrieben wurde.^[142] Durch die Phasenumwandlung verdoppelt sich die Sättigungsmagnetisierung, was möglicherweise auf andere Mn-Mn-Abstände zurückgeführt werden kann.

Proben von $(\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y)_2\text{B}$ -Nanopartikeln ($x, y < 0,3$) konnten bei einer Syntheseführung in Wasser phasenrein erhalten werden. Bei größeren Anteilen an Eisen oder Nickel traten Nebenphasen wie M_3B bzw. die reinen Metalle auf. Der Einbau von Nickel und Eisen in Co_2B wurde jedoch für die gesamten Mischungsreihen $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ und $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{B}$ röntgendiffraktometrisch nachgewiesen. Die Gitterparameter zeigten den erwarteten Trend. Der Vergleich der Volumina der Elementarzellen, bestimmt für die nanokristallinen Pulver sowie für im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls synthetisierte Einkristalle, mit Werten aus der Literatur ergab ein konsistentes Bild und bewies den erfolgreichen Einbau von Eisen und Nickel in Co_2B .

Einkristalle von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ wurden erstmals durch chemischen Transport gezüchtet und wiesen eine Qualität auf, die es erlaubte, die magnetischen Eigenschaften richtungsabhängig zu bestimmen. Der Magnetismus ist anisotrop, wie es zuvor für aus Schmelzen erhaltene Einkristalle beschrieben wurde.^[150]

Nanoskalige Boride stellen eine interessante und bisher nur wenig untersuchte Materialklasse dar, für die es sich lohnt, neue und bessere Synthesewege zu entwickeln. Umsetzungen bei vergleichsweise tiefen Temperaturen und aus flüssigen Medien erlauben eine Steuerung der Zusammensetzung und Struktur der Produkte, was auch zu besonderen Eigenschaften führen kann. In dieser Arbeit wurden nanoskalige Pulver von $(\text{Co}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y)_2\text{B}$, TiB_2 , VB_2 , CB_2 , MnB , FeB , und CoB erhalten, charakterisiert und auf interessante Eigenschaften (Magnetismus, Katalyse) getestet. Die Untersuchung der partikelgrößenabhängigen Eigenschaften von nanoskaligen, ternären Boriden sollte ein Ziel weiterer Arbeiten sein.

5. Literaturverzeichnis

- [1] B. Albert, H. Hillebrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8640–68.
- [2] B. Aronsson, T. Lundström, S. Rundqvist, *Borides Silicides and Phosphides*, Methuen / Wiley, London / New York, **1965**.
- [3] S. Carenco, D. Portehault, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7981–8065.
- [4] V. I. Matkovich, *Boron and Refractory Borides*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1977**.
- [5] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham, Eds., *The Chemistry of Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [6] B. D. Fahlman, *Materials Chemistry*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2011**.
- [7] L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid State Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2012**.
- [8] G. Akopov, M. T. Yeung, R. B. Kaner, *Adv. Mater.* **2017**, 1604506.
- [9] M. Fries, Z. Gercsi, S. Ener, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, *Acta Mater.* **2016**, *113*, 213–220.
- [10] U. B. Demirci, P. Miele, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14651–14665.
- [11] J. Masa, P. Weide, D. Peeters, I. Sinev, W. Xia, Z. Sun, C. Somsen, M. Muhler, W. Schuhmann, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502313.
- [12] C. Kapfenberger, *Synthese Und Charakterisierung von Nano-Skaligen Nickelboriden*, Universität Hamburg, **2005**.
- [13] S. Rades, *Synthese Und Charakterisierung von Nanopartikeln Im System Eisen-Bor*, TU Darmstadt, **2012**.
- [14] K. Hofmann, N. Kalyon, C. Kapfenberger, L. Lamontagne, S. Zarrini, R. Berger, R. Seshadri, B. Albert, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10873–10877.
- [15] S. Rades, A. Kornowski, H. Weller, B. Albert, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1756–1760.
- [16] C. Kapfenberger, K. Hofmann, B. Albert, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 925–930.
- [17] D. F. Shriver, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill Series In Advanced Chemistry, New York, NY, **1969**.
- [18] H. Schäfer, H. Jacob, K. Etzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 27–41.
- [19] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 219–229.
- [20] A. E. van Arkel, J. H. de Boer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *148*, 345–350.
- [21] A. Knappschneider, C. Litterscheid, N. C. George, J. Brgoch, N. Wagner, J. Beck, J. a. Kurzman, R. Seshadri, B. Albert, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1710–1714.
- [22] Z. Li, H. Chen, S. Jin, D. Gan, W. Wang, L. Guo, X. Chen, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1172–1175.
- [23] W. C. Röntgen, *Der Würzburg. Phys. Gesellsch.* **1895**, *137*, 132–141.
- [24] M. Laue, *Sitzungsberichte der Kgl. Bayer. Akad. der Wiss.* **1912**, 363–373.
- [25] M. Laue, *Ann. Phys.* **1913**, *41*, 989–1002.
- [26] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Sitzungsberichte der Kgl. Bayer. Akad. der Wiss.* **1912**, 303–322.
- [27] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Ann. Phys.* **1913**, *346*, 971–988.
- [28] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1913**, *88*, 428–438.
- [29] W. H. Miller, *A Treatise on Crystallography*, Deighton, Cambridge, **1839**.
- [30] C. Kittel, *Einführung in Die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, **2006**.
- [31] J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, in *Powder Diffr.* (Eds.: R.E. Dinnebier, S. Billinge), Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2008**, pp. 20–57.
- [32] W. Massa, *Crystal Structure Determination*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [33] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A.* **2008**, *64*, 112–22.
- [34] B. Albert, in *Methods Phys. Chem.* (Eds.: R. Schäfer, P.C. Schmidt), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**, pp. 271–295.
- [35] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151–152.
- [36] *TOPAS V4.2, General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, User's Manual*, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, **2008**.
- [37] B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 210–213.
- [38] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *Los Alamos Natl. Lab. Rep. LAUR* **2000**, 86–748.
- [39] B. H. Toby, *Powder Diffr.* **2006**, *21*, 67–70.
- [40] A. Le Bail, in *Powder Diffr.* (Eds.: R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge), Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2008**, pp. 134–165.
- [41] C. Weidenthaler, *Nanoscale* **2011**, *3*, 792–810.

-
- [42] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, M. W. Deem, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1991**, *433*, 499–520.
- [43] M. Casas-Cabanas, J. Rodríguez-Carvajal, M. R. Palacín, *Z. Krist.* **2006**, *1*, 243–248.
- [44] A. Leineweber, *Z. Krist.* **2011**, *226*, 905–923.
- [45] E. Abbe, *Arc. F. Mikr. Anat.* **1873**, *9*, 413–420.
- [46] M. Knoll, E. Ruska, *Z. Phys.* **1932**, *79*, 699.
- [47] R. Rüdenberg, **1931**, DE906737.
- [48] L. De Broglie, *Ann. Phys.* **1924**, *3*, 22–128.
- [49] H.-J. Kleebe, S. Lauterbach, M. M. Müller, in *Methods Phys. Chem.* (Eds.: R. Schäfer, P.C. Schmidt), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**, pp. 797–821.
- [50] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer US, Boston, MA, **2009**.
- [51] M. von Ardenne, *Z. Phys.* **1938**, *109*, 553–572.
- [52] A. Klein, T. Mayer, A. Thissen, W. Jaegermann, in *Methods Phys. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**, pp. 477–512.
- [53] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **2010**.
- [54] H. Lueken, *Magnetochemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1999**.
- [55] L. Neel, *Ann. Phys.* **1948**, *3*, 137–139.
- [56] M. A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* **1954**, *96*, 99–102.
- [57] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **1956**, *16*, 45–57.
- [58] K. Yosida, *Phys. Rev.* **1957**, *106*, 893–898.
- [59] V. Kuncser, P. Palade, A. Kuncser, S. Greculeasa, G. Schinteie, in *Size Eff. Nanostructures* (Eds.: V. Kuncser, L. Miu), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**, pp. 169–237.
- [60] A. K. Patra, Crystal Structure, Anisotropy and Spin Reorientation Transition of Highly Coercive, Epitaxial Pr-Co Films, TU Dresden, **2008**.
- [61] X. G. Zheng, C. N. Xu, K. Nishikubo, K. Nishiyama, W. Higemoto, W. J. Moon, E. Tanaka, E. S. Otake, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **2005**, *72*, 1–8.
- [62] J. M. Wesselinowa, *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 234–237.
- [63] N. Rinaldi-Montes, P. Gorria, D. Martínez-Blanco, A. B. Fuertes, I. Puente-Orench, L. Olivi, J. A. Blanco, *AIP Adv.* **2016**, *6*, 056104.
- [64] G. N. Rao, Y. D. Yao, J. W. Chen, *IEEE Trans. Magn.* **2005**, *41*, 3409–3411.
- [65] R. H. Kodama, S. A. Makhlof, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1393–1396.
- [66] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.* **1959**, *30*, 548–557.
- [67] H. Lueken, in *Methods Phys. Chem.* (Eds.: R. Schäfer, P.C. Schmidt), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**, pp. 763–795.
- [68] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2011**.
- [69] N. N. Zhuravlev, A. A. Stepanova, *Kristallografiya* **1958**, *3*, 83–85.
- [70] J. T. Norton, H. Blumenthal, S. J. Sindeband, *Trans. Am. Inst. Mining, Metall. Pet. Eng.* **1949**, *1*, 749–751.
- [71] S. Okada, T. Atoda, I. Higashi, Y. Takahashi, *Nippon Kagaku Kaishi* **1985**, 1–8.
- [72] B. Aronsson, D. H. Templeton, S. Rundqvist, E. Varde, G. Westin, *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 1414–1418.
- [73] L. G. Voroshnin, L. S. Lyakhovich, G. G. Panich, G. F. Protasevich, *Met. Sci. Heat Treat.* **1970**, *12*, 732–735.
- [74] A. B. Du Jassonneix, *Ann. Chim. Phys.* **1909**, *17*, 145–217(12 figs.).
- [75] P. T. Kolomytsev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1959**, *124*, 1247–1250.
- [76] P. T. Kolomytsev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhnicheskikh Nauk. Metall. i Topl.* **1960**, 83–85.
- [77] S. Okada, T. Atoda, I. Higashi, *J. Solid State Chem.* **1987**, *68*, 61–67.
- [78] K. E. Spear, P. W. Gilles, *High Temp. Sci.* **1969**, *1*, 86–97.
- [79] T. Lundstrom, *Ark. Kemi* **1969**, *31*, 227–266.
- [80] M. V. Chepiga, V. P. Krivutskii, Y. V. Kuz'ma, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1972**, *8*, 1059–1064.
- [81] L.-H. Andersson, R. Kiessling, G. Lindstedt, P.-O. Kinell, *Acta Chem. Scand.* **1950**, *4*, 160–164.
- [82] D. Moskowitz, *J. Met.* **1956**, *8*, 1325.
- [83] T. Ishii, M. Shimada, M. Koizumi, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1670–1674.
- [84] C. A. Nunes, B. B. De Lima, G. C. Coelho, P. Rogl, P. A. Suzuki, *J. Alloys Compd.* **2004**, *370*, 164–168.
- [85] B. F. Decker, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 77–80.
- [86] T. Bjurström, *Ark. Kemi Miner. Geol.* **1933**, *11A*, 12 pp.
- [87] H. Blumenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2942–2942.
- [88] P. Blum, *J. Phys. le Radium* **1952**, *13*, 430–431.
- [89] R. Kiessling, H. Viervoll, L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 595–602.

- [90] G. Papesch, H. N. F. Benesovsky, **1973**, *942*, 933–942.
- [91] T. Bjurström, H. Arnfelt, *Z. Phys. Chem.* **1929**, *4*, 469–474.
- [92] R. Kiessling, *Acta Chem. Scand.* **1950**, 146–159.
- [93] B. C. Chakoumakos, M. Paranthaman, *Phys. C* **1994**, *227*, 143–150.
- [94] D. B. DeYoung, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1726.
- [95] T. Kanaizuka, *J. Solid State Chem.* **1982**, *41*, 195–204.
- [96] I. Smid, P. Rogl, F. Weitzer, *Proc. 12th Int. Plansee Semin.* **1985**, 577–598.
- [97] F. Yin, T. Shigematsu, N. Gu, N. Nakanishi, *Nanostruct. Mater.* **1996**, *7*, 629–635.
- [98] W. Harms, I. Dürr, M. Daub, C. Röhr, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 157–167.
- [99] S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1193–1208.
- [100] A. B. Riabov, V. A. Yartys, B. C. Hauback, P. W. Guegan, G. Wiesinger, I. R. Harris, *J. Alloys Compd.* **1999**, *293*, 93–100.
- [101] H. Giebelhausen, *Z. Anorg. Chem.* **1915**, *91*, 251–262.
- [102] E. Lugscheider, O. Knotek, H. Reimann, *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 80–90.
- [103] J.-D. Schoebel, H. H. Stadelmaier, *Z. Metallkd.* **1965**, *56*, 856–859.
- [104] K. I. Portnoi, V. M. Romashov, I. V. Romanovich, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* **1969**, *8*, 298–302.
- [105] T. Guo-Hua, C. Wan-Rong, *Mater. Sci. Eng.* **1988**, *97*, 329–332.
- [106] H. Kudielka, H. Nowotny, G. Findeisen, *Monatsh. Chem.* **1958**, *88*, 1048–1055.
- [107] C. Colinet, J. C. Tedenac, *Intermetallics* **2014**, *50*, 108–116.
- [108] F. Wever, A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, *192*, 317–336.
- [109] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling, *J. Less Common Met.* **1972**, *27*, 169–186.
- [110] H. J. Wallbaum, *Z. Metallkd.* **1943**, *35*, 218–221.
- [111] L.-E. Tergenius, *J. Less Common Met.* **1981**, *82*, 335–340.
- [112] D. Kotzot, M. Ade, H. Hillebrecht, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 291–302.
- [113] Y. N. Petrov, V. V. Kovalev, M. M. Markus, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1971**, *198*, 118–121.
- [114] S. S. Kher, J. T. Spencer, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 538–544.
- [115] J. V. Florio, N. C. Baenziger, R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 367–372.
- [116] S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 658–662.
- [117] S. RUNDQVIST, *Nature* **1958**, *181*, 259–260.
- [118] J. L. Walter, S. F. Bartram, R. R. Russell, *Metall. Trans. A* **1978**, *9*, 803–814.
- [119] T. Kemény, I. Vincze, B. Fogarassy, S. Araj, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1979**, *20*, 476–488.
- [120] Y. Khan, E. Kneller, M. Sostarich, *Z. Metallkd.* **1982**, *73*, 624–626.
- [121] U. Herold, U. Köster, *Z. Metallkd.* **1978**, *69*, 326–332.
- [122] W.-K. Wang, H. Iwasaki, K. Fukamichi, *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 2701–2708.
- [123] E. Ganglbauer, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **1966**, *97*, 101–102.
- [124] J. Xu, F. Liu, D. Zhang, *J. Mater. Res.* **2013**, *28*, 3347–3354.
- [125] D. Kotzot, M. Ade, H. Hillebrecht, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 538–546.
- [126] R. G. Barnes, R. B. Creel, *Phys. Lett. A* **1969**, *29*, 203–204.
- [127] J. Castaing, R. Caudron, G. Toupance, P. Costa, *Solid State Commun.* **1969**, *7*, 1453–1456.
- [128] J. Castaing, R. Caudron, P. Costa, *J. Phys. Colloq.* **1971**, *C1*, 638–9.
- [129] J. Castaing, P. Costa, M. Heritier, P. Lederer, *J. Phys. Chem. Solids* **1972**, *33*, 533–547.
- [130] T. Tanaka, H. Nozaki, E. Bannai, Y. Ishizawa, S. Kawai, T. Yamane, *J. Less Common Met.* **1976**, *50*, 15–21.
- [131] S. Funahashi, Y. Hamaguchi, T. Tanaka, E. Bannai, *Solid State Commun.* **1977**, *23*, 859–862.
- [132] Y. Kitaoka, H. Yasuoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1980**, *49*, 493–498.
- [133] Y. Kitaoka, H. Yasuoka, T. Tanaka, Y. Ishizawa, *Solid State Commun.* **1978**, *26*, 87–90.
- [134] C. Michioka, Y. Itoh, K. Yoshimura, Y. Watabe, Y. Kousaka, H. Ichikawa, J. Akimitsu, *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *310*, 2006–2008.
- [135] A. Bauer, A. Regnat, C. G. F. Blum, S. Gottlieb-Schönmeier, B. Pedersen, M. Meven, S. Wurmehl, J. Kuneš, C. Pfleiderer, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **2014**, *90*, 064414.
- [136] E. Wedekind, *Ber. d. deut. chem. Ges.* **1907**, 1259–1269.
- [137] N. Lundquist, H. Myers, *Ark. Fys.* **1961**, *20*, 463–471.
- [138] N. Lundquist, H. P. Myers, R. Westin, *Philos. Mag.* **1962**, *7*, 1187–1195.
- [139] M. C. Cadeville, A. J. P. Meyer, *Compt. Rend.* **1962**, *255*, 3391–3393.
- [140] H. Zhu, C. Ni, F. Zhang, Y. Du, J. Q. Xiao, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 8–11.

-
- [141] S. Ma, K. Bao, Q. Tao, P. Zhu, T. Ma, B. Liu, Y. Liu, T. Cui, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 43759.
- [142] V. A. Barinov, G. A. Dorofeev, L. V. Ovechkin, E. P. Elsukov, A. E. Ermakov, *Phys. Status Solidi* **1991**, *123*, 527–534.
- [143] V. A. Barinov, G. A. Dorofeev, L. V. Ovechkin, A. E. Ermakov, *Phys. Status Solidi A* **1991**, *527*, 527–534.
- [144] S. Rades, S. Kraemer, R. Seshadri, B. Albert, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1549–1552.
- [145] A. Iga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1966**, *21*, 404.
- [146] A. Iga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1966**, 1464.
- [147] A. Iga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1970**, *9*, 414–415.
- [148] A. Iga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1970**, *9*, 415–416.
- [149] B. du Jassonneix, *Orig. Com. 8th Intern. Congr. Appl. Chem.* **1913**, *2*, 165–174.
- [150] M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, H. Jian, I. Radulov, O. Gutfleisch, *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26*, 064205.
- [151] B. Aronsson, G. Lundgren, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 433–441.
- [152] R. Wäppling, T. Ericsson, L. Häggström, Y. Andersson, *Le J. Phys. Colloq.* **1976**, *37*, 591–593.
- [153] T. Ericsson, L. Häggström, R. Wäppling, *Phys. Scr.* **1978**, *17*, 83–86.
- [154] M. A. McGuire, D. S. Parker, *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 163903.
- [155] J. Cedervall, S. Kontos, T. C. Hansen, O. Balmes, F. J. Martinez-Casado, Z. Matej, P. Beran, P. Svedlindh, K. Gunnarsson, M. Sahlberg, *J. Solid State Chem.* **2016**, *235*, 113–118.
- [156] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra, L. R. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 199–204.
- [157] U. B. Demirci, P. Miele, *Comptes Rendus Chim.* **2009**, *12*, 943–950.
- [158] B. D. James, M. G. H. Wallbridge, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, *1*, 99–231.
- [159] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra, E. K. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 215–219.
- [160] H. C. Brown, C. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1493–1494.
- [161] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Langmuir* **1994**, *10*, 4726–4730.
- [162] A. Corrias, G. Ennas, A. Musinu, G. Marongiu, G. Paschina, S. Chimiche, V. Ospedale, *Chem. Mater.* **1993**, 1722–1726.
- [163] A. C. Stewart, G. W. Schaeffer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 194–197.
- [164] G. W. Schaeffer, J. S. Roscoe, A. C. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 729–733.
- [165] J. van Wouterghem, *Nature* **1986**, *322*, 622–623.
- [166] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 474–477.
- [167] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, *Langmuir* **1993**, *9*, 162–169.
- [168] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Langmuir* **1992**, *8*, 771–773.
- [169] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 28–35.
- [170] D. Portehault, S. Devi, P. Beaunier, C. Gervais, C. Giordano, C. Sanchez, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3262–5.
- [171] G. Gouget, P. Beaunier, D. Portehault, C. Sanchez, *Faraday Discuss.* **2016**, *191*, 511–525.
- [172] B. Terlan, A. A. Levin, F. Börrnert, F. Simon, M. Oschatz, M. Schmidt, R. Cardoso-Gil, T. Lorenz, I. A. Baburin, J.-O. Joswig, et al., *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5106–5115.
- [173] B. Terlan, A. A. Levin, F. Börrnert, J. Zeisner, V. Kataev, M. Schmidt, A. Eychmüller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3460–3468.
- [174] A. B. Dávila-Ibáñez, J. L. Legido-Soto, J. Rivas, V. Salgueirino, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20146–54.
- [175] A. Levy, J. B. Brown, C. J. Lyons, *Ind. Eng. Chem.* **1960**, *52*, 211–214.
- [176] A. Rinaldi, S. Licoccia, E. Traversa, K. Sieradzki, P. Peralta, A. B. Dávila-Ibáñez, M. A. Correa-Duarte, V. Salgueirino, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13451–13458.
- [177] J. Saida, A. Inoue, T. Masumoto, *Metall. Trans. A* **1991**, *22*, 2125–2132.
- [178] C.-C. Yang, M.-S. Chen, Y.-W. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 1418–1423.
- [179] J. Delmas, L. Laversenne, I. Rougeaux, P. Capron, A. Garron, S. Bennici, D. Świerczyński, A. Auroux, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 2145–2153.
- [180] S. B. Dalavi, R. N. Panda, *Part. Sci. Technol.* **2015**, *33*, 97–101.
- [181] I. D. Dragieva, M. S. L. Slavcheva, D. T. Buchkov, *J. Less Common Met.* **1986**, *117*, 311–317.
- [182] J. Lu, D. B. Dreisinger, W. C. Cooper, *Hydrometallurgy* **1997**, *45*, 305–322.
- [183] J. Shen, Z. Li, Q. Yan, Y. Chen, *J. Phys. Chem.* **1993**, 8504–8511.
- [184] O. Akdim, U. B. Demirci, D. Muller, P. Miele, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2631–2637.
- [185] J. Andrieux, D. Swierczynski, L. Laversenne, A. Garron, S. Bennici, C. Goutaudier, P. Miele, A. Auroux, B. Bonnetot, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 938–951.

-
- [186] K. Bratz, N. Wörz, A. Brandner, K. Hofmann, P. Claus, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2098–2098.
- [187] A. Garron, D. Świerczyński, S. Bennici, A. Auroux, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 1185–1199.
- [188] S. W. Heinzman, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6801–6802.
- [189] O. V. Komova, V. I. Simagina, O. V. Netskina, D. G. Kellerman, A. V. Ishchenko, N. A. Rudina, *Catal. Today* **2008**, *138*, 260–265.
- [190] P. Krishnan, S. G. Advani, A. K. Prasad, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 7095–7102.
- [191] B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, *J. Alloys Compd.* **2009**, *468*, 493–498.
- [192] P. C. Maybury, R. W. Mitchell, M. F. Hawthorne, *J.C.S. Chem. Comm.* **1974**, 534.
- [193] Y. Chen, H. Kim, *Energy* **2010**, *35*, 960–963.
- [194] H. Bin Dai, Y. Liang, L. P. Ma, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15886–15892.
- [195] H. Bin Dai, Y. Liang, P. Wang, H. M. Cheng, *J. Power Sources* **2008**, *177*, 17–23.
- [196] K. A. Holbrook, P. J. Twist, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 890–894.
- [197] S. U. Jeong, R. K. Kim, E. A. Cho, H. J. Kim, S. W. Nam, I. H. Oh, S. A. Hong, S. H. Kim, *J. Power Sources* **2005**, *144*, 129–134.
- [198] C. M. Kaufman, B. Sen, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1985**, 307.
- [199] J. Lee, K. Y. Kong, C. R. Jung, E. Cho, S. P. Yoon, J. Han, T. G. Lee, S. W. Nam, *Catal. Today* **2007**, *120*, 305–310.
- [200] H. Li, H. Li, M. Wang, *Appl. Catal. A* **2001**, *207*, 129–137.
- [201] S. Linderoth, S. Mørup, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 5256.
- [202] D. G. Tong, X. Han, W. Chu, H. Chen, X. Y. Ji, *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, 1327–1336.
- [203] K. N. Mochalov, N. V. Tremasov, *Tr. Kazan. Khimiko-Tekhnologicheskogo Instituta* **1967**, No. 36, 48–55.
- [204] J. H. Kim, K. T. Kim, Y. M. Kang, H. S. Kim, M. S. Song, Y. J. Lee, P. S. Lee, J. Y. Lee, *J. Alloys Compd.* **2004**, *379*, 222–227.
- [205] J. C. Walter, A. Zurawski, D. Montgomery, M. Thornburg, S. Revankar, *J. Power Sources* **2008**, *179*, 335–339.
- [206] K. N. Mochalov, V. S. Khain, G. G. Gil'manshin, *Kinet. i Katal.* **1965**, *6*, 541–544.
- [207] C. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1900–1904.
- [208] Y. He, M. Qiao, H. Hu, Y. Pei, H. Li, J. Deng, K. Fan, *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 952–957.
- [209] H. Li, H. Li, W. Dai, M. Qiao, *Appl. Catal. A* **2002**, *238*, 119–130.
- [210] R. Paul, P. Buisson, N. Joseph, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44*, 1006–1010.
- [211] L. Ma, W. Huang, J. Yang, J. Deng, *Le J. Phys. IV* **1997**, *7*, C2–909–C2–910.
- [212] M. Ploss, S. J. Facey, C. Bruhn, L. Zemel, K. Hofmann, R. W. Stark, B. Albert, B. Hauer, *BMC Biotechnol.* **2014**, *14*, 12.
- [213] S. Wei, H. Oyanagi, Z. Li, X. Zhang, W. Liu, S. Yin, X. Wang, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **2001**, *63*, 224201.
- [214] P. Lenfant, C. Legras, B. Kervalla, *Compt. Rend.* **1965**, *260*, 1636–1637.
- [215] J. Legrand, A. Taleb, S. Gota, M. J. Guittet, C. Petit, *Langmuir* **2002**, *18*, 4131–4137.
- [216] P. Thonnart, P. Lenfant, C. Legras, *Compt. Rend.* **1964**, *258*, 5207–5209.
- [217] L. Hofer, J. Shultz, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 3–5.
- [218] J. Flechon, F. A. Kuhnast, *Comptes Rendus des Seances l'Academie des Sci. Ser. C Sci. Chim.* **1972**, *274*, 707–710.
- [219] J. M. Riveiro, P. Muniz, J. P. Andres, M. A. L. de la Torre, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *188*, 153–160.
- [220] Z. Hu, Y. Fan, F. Chen, Y. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 247–247.
- [221] S. Linderoth, S. Mørup, *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 4472–4474.
- [222] S. Linderoth, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *104-107*, 128–130.
- [223] S. Nafis, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *IEEE Trans. Magn.* **1989**, *25*, 3641–3643.
- [224] J. Shen, Z. Li, Q. Wang, Y. Chen, *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 749–753.
- [225] J. Shen, Z. Li, Y. Chen, *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, *13*, 1208–1210.
- [226] J. Shen, Z. Li, Y. Fan, Z. Hu, Y. Chen, *J. Solid State Chem.* **1993**, *106*, 493–500.
- [227] M. Ghafari, J. Saida, Y. Nakamura, *Hyperfine Interact.* **1992**, *69*, 595–598.
- [228] M. Mustapi, N. Novosel, E. Babi, K. Zadro, *Croat. Chem. Acta* **2010**, *83*, 275–282.
- [229] C. Wang, C. H. Bartholomew, *Appl. Catal.* **1990**, *62*, 221–251.
- [230] S. Linderoth, S. Mørup, C. J. W. Koch, S. Wells, S. W. Charles, J. van Wonterghem, A. Meagher, *Le J. Phys. Colloq.* **1988**, *49*, C8–1369–C8–1270.
- [231] J. Jiang, I. Dézsi, U. Gonser, J. Weissmüller, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *116*, 247–252.

-
- [232] S. Linderroth, S. Mørup, M. D. Bentzon, *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *83*, 457–459.
- [233] I. Dragieva, G. Gavrilov, D. Buchkov, M. Slavcheva, *J. Less Common Met.* **1979**, *67*, 375–379.
- [234] B. Molina-Concha, R. D. Zysler, H. Romero, *Appl. Sci.* **2012**, *2*, 315–326.
- [235] B. Molina Concha, R. D. Zysler, H. Troiani, H. Romero, *Phys. B* **2004**, *354*, 121–124.
- [236] B. Molina Concha, R. D. Zysler, H. Romero, *Phys. B* **2006**, *384*, 274–276.
- [237] A. L. Oppegard, F. J. Darnell, H. C. Miller, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 1955–1957.
- [238] L. Yiping, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 5141–5143.
- [239] L. Yiping, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *104-107*, 1545–1546.
- [240] S. Wells, S. W. Charles, S. Mørup, S. Linderroth, J. Van Wonterghem, J. Larsen, M. B. Madsen, *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1*, 8199–8208.
- [241] A. Inoue, J. Saida, T. Masumoto, *Metall. Trans. A* **1988**, *19*, 2315–2318.
- [242] S. G. Kim, J. R. Brock, *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *116*, 431–443.
- [243] D. Buchkov, S. Nikolov, I. Dragieva, M. Slavcheva, *J. Magn. Magn. Mater.* **1986**, *62*, 87–92.
- [244] A. Corrias, G. Licheri, G. Marongiu, G. Paschina, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *106*, 73–76.
- [245] Y. P. Wang, Y. J. Wang, Q. L. Ren, L. Li, L. F. Jiao, D. W. Song, G. Liu, Y. Han, H. T. Yuan, *Fuel Cells* **2010**, *10*, 132–138.
- [246] Z. Hu, Y. Hsia, J. Zheng, J. Shen, Q. Yan, L. Dai, *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 436.
- [247] S. Mørup, S. a. Sethi, S. Linderroth, C. B. Koch, M. D. Bentzon, *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 3010–3013.
- [248] Z. Hu, Y. Chen, Y. Hsia, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **1993**, *76*, 121–123.
- [249] D. Fiorani, H. Romero, L. Suber, A. M. Testa, M. Vittori, A. Montone, J. L. Dormann, J. Maknani, *Mater. Sci. Eng. A* **1995**, *204*, 165–168.
- [250] J. G. Zhang, *J. Mater. Eng. Perform.* **1995**, *4*, 453–459.
- [251] G. D. Forster, L. F. Barquín, N. S. Cohen, Q. A. Pankhurst, I. P. Parkin, *J. Mater. Process. Technol.* **1999**, *92-93*, 525–528.
- [252] R. D. Zysler, C. A. Ramos, *J. Mater. Sci.* **2001**, *6*, 2291–2294.
- [253] Y. Haik, J. Chatterjee, C. Jen Chen, *J. Nanopart. Res.* **2005**, *7*, 675–679.
- [254] Z. Z. Yuan, J. M. Chen, Y. Lu, X. D. Chen, *J. Alloys Compd.* **2008**, *450*, 245–251.
- [255] J. G. Zhang, H. J. Jin, W. X. Xu, Y. J. Lin, W. C. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *242-245*, 621–623.
- [256] S. Mørup, J. van Wonterghem, A. Meagher, C. Koch, *IEEE Trans. Magn.* **1987**, *23*, 2978–2980.
- [257] B. Goue, P. Lenfant, *Compt. Rend.* **1965**, *261*, 709–711.
- [258] B. Liu, M. Qiao, J. Wang, K. Fan, *Chem. Commun.* **2002**, 1236–7.
- [259] J. Fang, X. Chen, B. Liu, S. Yan, M. Qiao, H. Li, H. He, K. Fan, *J. Catal.* **2005**, *229*, 97–104.
- [260] D. Acosta, N. Ramírez, E. Erdmann, H. Destéfani, E. Gonzo, *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 49–55.
- [261] J.-F. Deng, H. Li, W. Wang, *Catal. Today* **1999**, *51*, 113–125.
- [262] W. Wang, Y. Yang, J. Bao, H. Luo, *Catal. Commun.* **2009**, *11*, 100–105.
- [263] G. Bai, L. Niu, M. Qiu, F. He, X. Fan, H. Dou, X. Zhang, *Catal. Commun.* **2010**, *12*, 212–216.
- [264] R. Zhang, F. Li, Q. Shi, L. Luo, *Appl. Catal. A* **2001**, *205*, 279–284.
- [265] Z. Zhou Yuan, D. peng Zhang, *Intermetallics* **2009**, *17*, 281–284.
- [266] W. Wang, Y. Yang, H. Luo, T. Hu, W. Liu, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 436–440.
- [267] N. Patel, R. Fernandes, A. Miotello, *J. Catal.* **2010**, *271*, 315–324.
- [268] M. H. Qiao, S. H. Xie, W. L. Dai, J. F. Deng, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 187–192.
- [269] W. Wang, Y. Yang, H. Luo, W. Liu, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2010**, *101*, 105–115.
- [270] W. Friedhoff, E. Milke, M. Binnewies, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3398–3402.
- [271] R. L. Axelbaum, D. P. DuFaux, C. A. Frey, K. F. Kelton, S. A. Lawton, L. J. Rosen, S. M. L. Sastry, *J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 948–954.
- [272] J. A. Jensen, J. E. Gozum, D. M. Pollina, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1643–1644.
- [273] J. Bouix, H. Vincent, M. Boubehira, J. C. Viala, *J. Less Common Met.* **1986**, *117*, 83–89.
- [274] D. M. Goedde, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12230–12231.
- [275] M. X. Guo, M. P. Wang, K. Shen, L. F. Cao, Z. Li, Z. Zhang, *J. Alloys Compd.* **2008**, *460*, 585–589.
- [276] L. Shi, Y. Gu, L. Chen, Z. Yang, J. Ma, Y. Qian, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 192–194.
- [277] Y. Gu, Y. Qian, L. Chen, F. Zhou, *J. Alloys Compd.* **2003**, *352*, 325–327.
- [278] L. Chen, Y. Gu, L. Shi, Z. Yang, J. Ma, Y. Qian, *Solid State Commun.* **2004**, *130*, 231–233.
- [279] J. Ma, Y. Gu, L. Shi, L. Chen, Z. Yang, Y. Qian, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *381*, 194–198.

-
- [280] L. Qin, X. Zhang, Y. Liang, E. Zhang, H. Gao, Z. Zhang, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 7617–7619.
- [281] R. A. Andrievskii, S. E. Kravchenko, S. P. Shilkin, *Inorg. Mater.* **1995**, *31*, 965–968.
- [282] S. E. Bates, W. E. Buhro, C. A. Frey, S. M. L. Sastry, K. F. Kelton, *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 2599–2612.
- [283] R. L. Axelbaum, S. E. Bates, W. E. Buhro, C. Frey, K. F. Kelton, S. A. Lawton, L. J. Rosen, S. M. Sastry, *Nanostruct. Mater.* **1993**, *2*, 139–147.
- [284] S. E. Kravchenko, V. I. Torbov, S. P. Shilkin, *Inorg. Mater.* **2010**, *46*, 614–616.
- [285] L. Chen, Y. Gu, Y. Qian, L. Shi, Z. Yang, J. Ma, *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 609–613.
- [286] L. Shi, Y. Gu, L. Chen, Z. Yang, J. Ma, Y. Qian, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 2890–2892.
- [287] Z. K. Sterlyadkina, L. S. Alekseeva, V. I. Mikheeva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1969**, *14*, 1411–1414.
- [288] V. V. Volkov, I. I. Gorbacheva, K. M. G., *Russ. J. Inorg. Chem.* **1985**, *30*, 333–336.
- [289] Menaka, B. Kumar, S. Kumar, A. K. Ganguli, *J. Solid State Chem.* **2013**, *200*, 117–122.
- [290] O. Torabi, M. H. Golabgir, H. Tajizadegan, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2015**, *51*, 50–55.
- [291] J. W. Kim, J.-H. Shim, J.-P. Ahn, Y. W. Cho, J.-H. Kim, K. H. Oh, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 2461–2464.
- [292] P. Cai, H. Wang, L. Liu, L. Zhang, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2010**, *118*, 1102–1104.
- [293] Z. L. Schaefer, X. Ke, P. Schiffer, R. E. Schaak, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19846–19851.
- [294] X. Feng, Y. J. Bai, B. Lü, Y. R. Zhao, J. Yang, J. R. Chi, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 189–191.
- [295] K. Molvinger, M. Lopez, J. Court, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *150*, 267–273.
- [296] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. O. Ciftci, *Solid State Commun.* **2009**, *149*, 1843–1848.
- [297] A. Bateni, S. Repp, R. Thomann, S. Acar, E. Erdem, M. Somer, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 202605.
- [298] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. Bin Na, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12798–12801.
- [299] Y. Wang, C. M. Yang, W. Schmidt, B. Spliethoff, E. Bill, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 53–56.
- [300] G. Pradelli, C. Gianoglio, E. Quadrini, *Atti della Accad. delle Sci. di Torino, Cl. di Sci. Fis. Mat. e Nat.* **1979**, *113*, 425–433.
- [301] Z. Gercsi, K. G. Sandeman, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **2010**, *81*, 224426.
- [302] Z. Gercsi, K. Hono, K. G. Sandeman, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **2011**, *83*, 174403.
- [303] B. C. Chakoumakos, M. Paranthaman, *Phys. C* **1994**, *227*, 143–150.
- [304] P. Rogl, J. C. Schuster, H. Nowotny, *Proc. Int. Symp. Boron* **1980**, *33*, 43–44.
- [305] D. R. Wilburn, W. A. Bassett, *Am. Mineral.* **1978**, *63*, 591–596.
- [306] P. Krishnan, K. L. Hsueh, S. D. Yim, *Appl. Catal. B* **2007**, *77*, 206–214.
- [307] G. Mavel, J. Escard, P. Costa, J. Castaing, *Surf. Sci.* **1973**, *35*, 109–116.
- [308] B. P. Payne, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2012**, *185*, 159–166.
- [309] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717–2730.
- [310] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, R. L. Frost, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 111–119.
- [311] M. Oku, K. Hirokawa, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena* **1976**, *8*, 475–481.
- [312] N. S. McIntyre, M. G. Cook, *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 2208–2213.
- [313] N. Weidler, S. Paulus, J. Schuch, J. Klett, S. Hoch, P. Stenner, A. Maljusch, J. Brotz, C. Wittich, B. Kaiser, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *18*, 10708.
- [314] C. Kapfenberger, B. Albert, R. Pöttgen, H. Huppertz, *Z. Krist.* **2006**, *221*, 477–481.
- [315] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4347–4357.
- [316] C. C. L. McCrory, S. H. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977–16987.
- [317] M. Schütte, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1846–1850.

Rietveld-Anpassung der Diffraktogramme von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Nanopartikeln

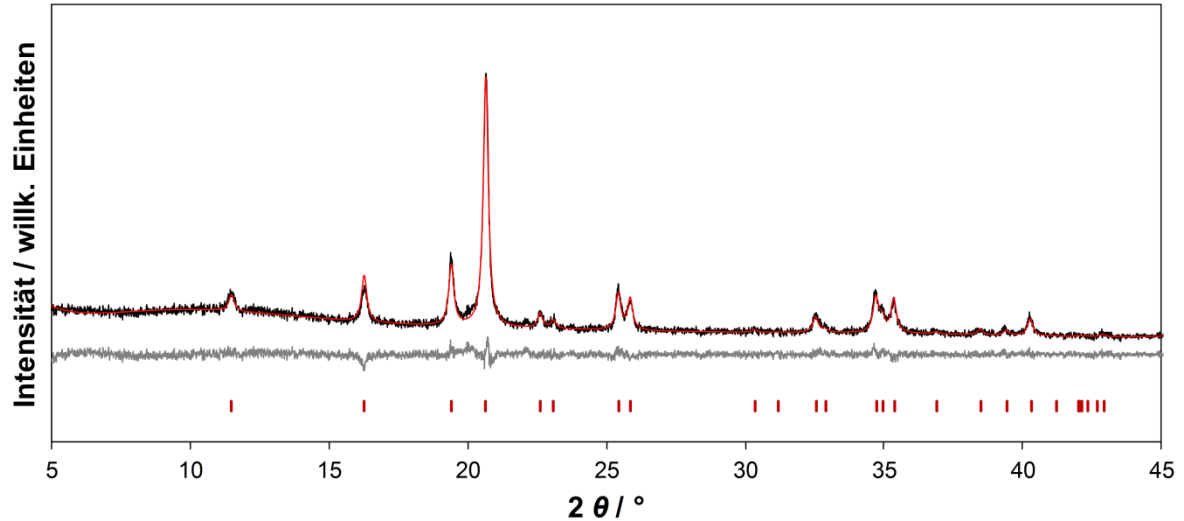


Abbildung 65: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von Co_2B (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 21: Mess- und Gitterparameter von Co_2B .

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$I \bar{4}$	$I 4/mcm$	$I m\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 501,33(3) \text{ pm}$ $c = 420,84(4) \text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen		$105,77(2) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten		4	
Kristallitgröße		$20,1(2) \text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient		$334,52(4) \text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil		100 %	
R_{Bragg}		2,491	
Temperatur		$293(2) \text{ K}$	
Nullpunktverschiebung / 2θ		$0,0000(7)^\circ$	
Wellenlänge		$0,70930 \text{ \AA}$	
Verfeinerungsbereich / 2θ		$5\text{-}50^\circ$	
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebyshev		10	
Profilfunktion		pV-TCHZ	
R_{wp}		7,56	
R_{p}		5,97	
GOF		1,03	
R_{exp}		7,36	

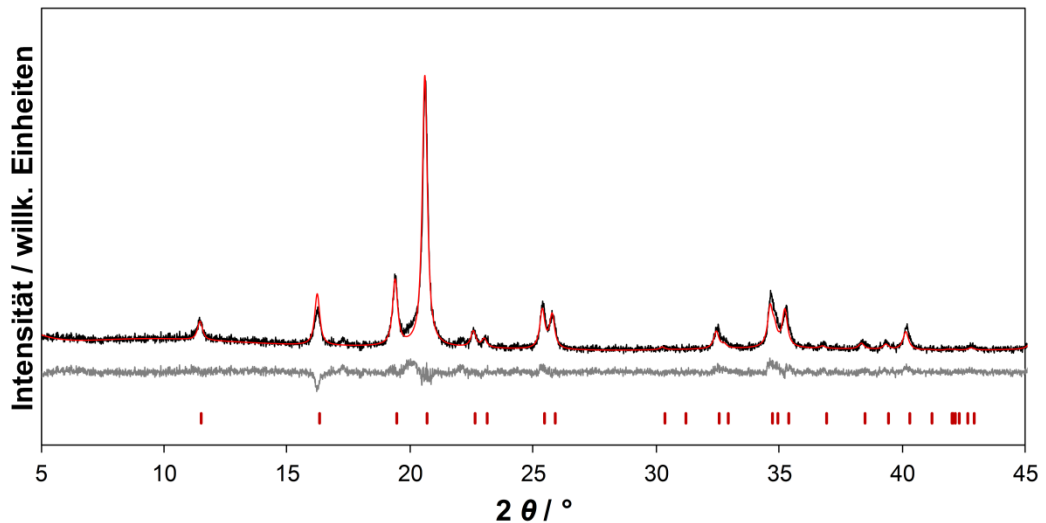


Abbildung 66: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 22: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$I \bar{4}$	$I 4/m\bar{c}m$	$I m\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 503,00(3) \text{ pm}$ $c = 421,43(4) \text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen		$106,63(2) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten		4	
Kristallitgröße		$20,6(9) \text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient		$334,52(4) \text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil		100 %	
R_{Bragg}		2,977	
Temperatur		$293(2) \text{ K}$	
Nullpunktverschiebung / 2θ		$-0,0016(7)^\circ$	
Wellenlänge		$0,70930 \text{ \AA}$	
Verfeinerungsbereich / 2θ		$5\text{--}50^\circ$	
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev		10	
Profilfunktion		pV-TCHZ	
R_{wp}		7,94	
R_{p}		6,19	
GOF		1,16	
R_{exp}		6,82	

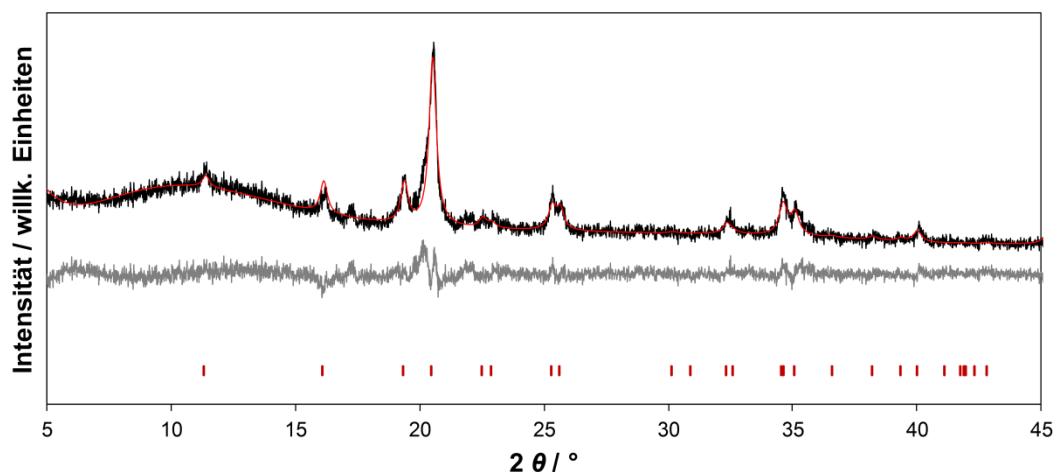


Abbildung 67: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 23: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$I \bar{4}$	$I 4/mcm$	$I m\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 505,03(7) \text{ pm}$ $c = 421,3(2) \text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen		$107,43(4) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten		4	
Kristallitgröße		$13,9(4) \text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient		$329,4(2) \text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil		100 %	
R_{Bragg}		2,597	
Temperatur	293(2) K		
Nullpunktverschiebung / 2θ	$-0,007(2)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930 \text{ \AA}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{-}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebyshev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	8,88		
R_{p}	6,96		
GOF	1,14		
R_{exp}	7,78		

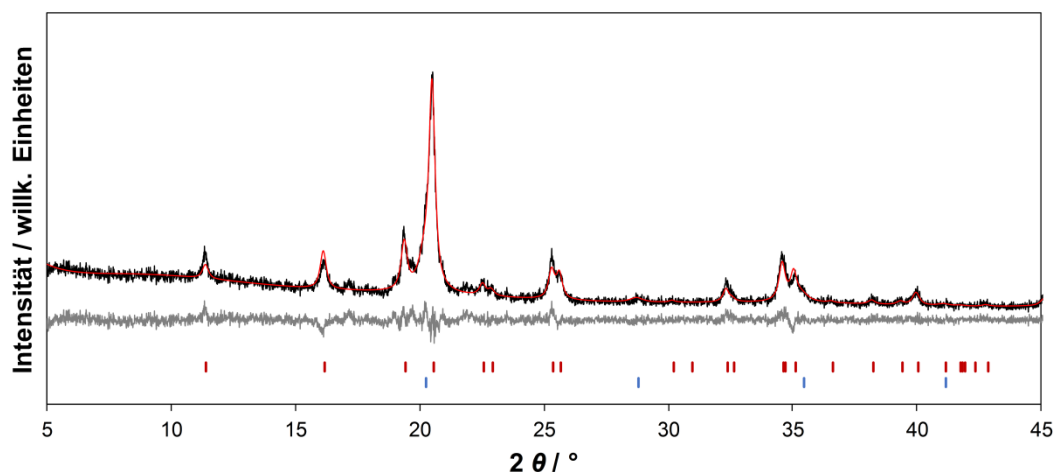


Abbildung 68: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 24: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$I \bar{4}$	$I 4/mcm$	$I m\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 505,94(5) \text{ pm}$ $c = 421,54(6) \text{ pm}$	$a = 286,0(2) \text{ pm}$
Elementarzellenvolumen		$107,91(3) \text{ \AA}^3$	$23,40(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten		4	2
Kristallitgröße		$18(2) \text{ nm}$	$7(9) \text{ nm}$
Linearer Absorptionskoeffizient		$327,90(8) \text{ cm}^{-1}$	$329,0(5) \text{ cm}^{-1}$
Phasenanteil		$83,7(5) \%$	$16,3(5) \%$
R_{Bragg}		2,917	1,737
Temperatur	293(2) K		
Nullpunktverschiebung / 2θ	$-0,000(2)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930 \text{ \AA}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{-}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebyshev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	10,23		
R_{p}	7,98		
GOF	1,07		
R_{exp}	9,56		

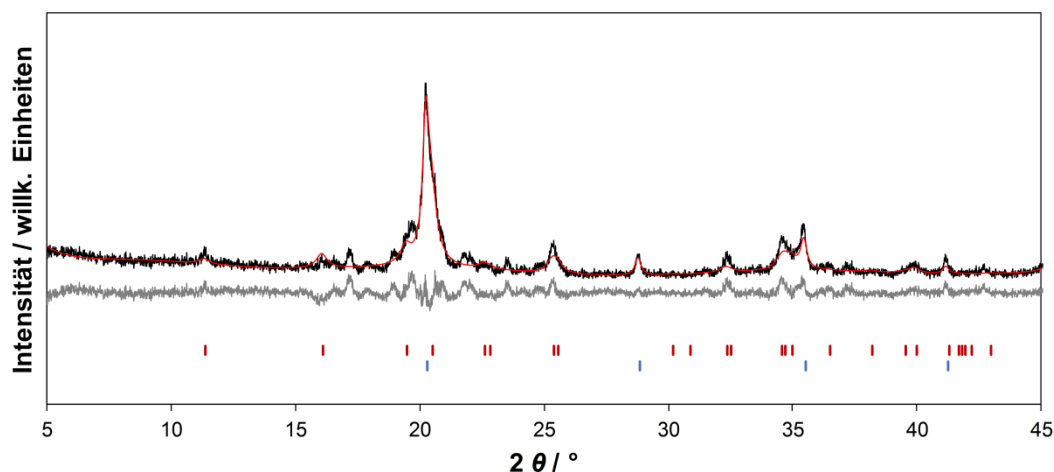


Abbildung 69: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 25: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$I \bar{4}$	$I 4/mcm$	$I m\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 507,9(2) \text{ pm}$ $c = 418,5(3) \text{ pm}$	$a = 285,32(3) \text{ pm}$
Elementarzellenvolumen		$107,9(1) \text{ \AA}^3$	$23,226(8) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten		4	2
Kristallitgröße		$8,0(2) \text{ nm}$	$15(3) \text{ nm}$
Linearer Absorptionskoeffizient		$327,7(3) \text{ cm}^{-1}$	$331,5(1) \text{ cm}^{-1}$
Phasenanteil		$67,0(6) \%$	$33,0(6) \%$
R_{Bragg}		3,686	2,607
Temperatur	293(2) K		
Nullpunktverschiebung / 2θ	$-0,013(3)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930 \text{ \AA}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{-}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebyshev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	12,90		
R_{p}	10,06		
GOF	1,30		
R_{exp}	9,94		

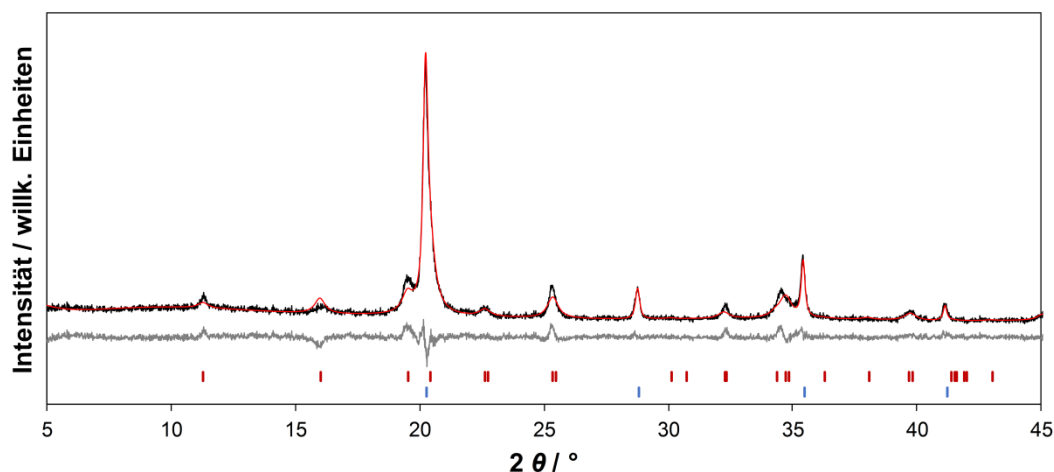


Abbildung 70: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 26: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$I \bar{4}$	$I 4/mcm$	$I m\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 509,79(9) \text{ pm}$ $c = 419,2(2) \text{ pm}$	$a = 285,602(9) \text{ pm}$
Elementarzellenvolumen		$108,94(6) \text{ \AA}^3$	$23,296(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten		4	2
Kristallitgröße		$8,7(1) \text{ nm}$	$26,4(5) \text{ nm}$
Linearer Absorptionskoeffizient		$324,8(2) \text{ cm}^{-1}$	$330,46(3) \text{ cm}^{-1}$
Phasenanteil		$62,9(3) \%$	$37,1(3) \%$
R_{Bragg}		3,318	3,015
Temperatur	$293(2) \text{ K}$		
Nullpunktverschiebung / 2θ	$-0,0086(8)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930 \text{ \AA}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{-}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	8,19		
R_{p}	6,28		
GOF	1,25		
R_{exp}	6,55		

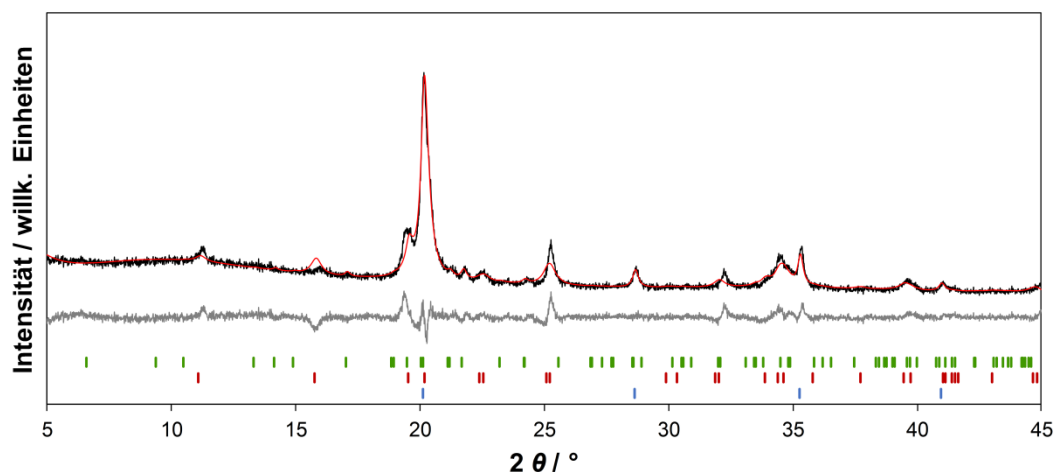


Abbildung 71: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 27: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$I \bar{4}$	$I 4/mcm$	$I m\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 861,92(6) \text{ pm}$ $c = 431,38(7) \text{ pm}$	$a = 512,9(2) \text{ pm}$ $c = 420,4(2) \text{ pm}$	$a = 286,69(2) \text{ pm}$
Elementarzellenvolumen	319,6(5)	110,59(7) Å ³	23,564(5) Å ³
Formeleinheiten	8	4	2
Kristallitgröße	18(2) nm	8,5(2) nm	27,2(5) nm
Linearer Absorptionskoeffizient	289,3(4) cm ⁻¹	319,9(2) cm ⁻¹	326,70(7) cm ⁻¹
Phasenanteil	13,9(5) %	58,9(5) %	27,2(5) %
R_{Bragg}	2,430	3,084	1,067
Temperatur	293(2) K		
Nullpunktverschiebung / 2θ	0,030(2) °		
Wellenlänge	0,70930 Å		
Verfeinerungsbereich / 2θ	5-50 °		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	6,57		
R_{p}	4,97		
GOF	1,47		
R_{exp}	4,47		

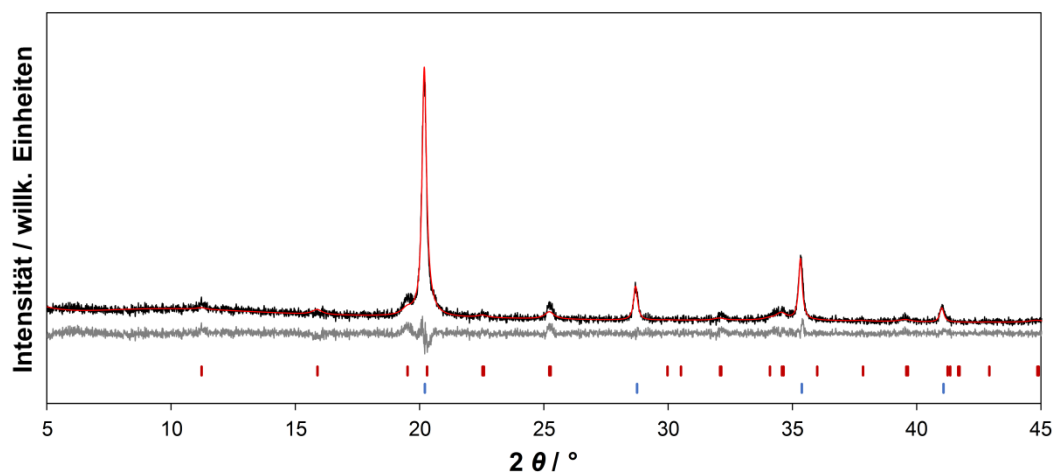


Abbildung 72: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 28: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$I \bar{4}$	$I 4/mcm$	$I m\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 513,8(3) \text{ pm}$ $c = 419,2(5) \text{ pm}$	$a = 286,25(1) \text{ pm}$
Elementarzellenvolumen		$110,7(2) \text{ \AA}^3$	$23,456(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten		4	2
Kristallitgröße		$9(2) \text{ nm}$	$25,8(4) \text{ nm}$
Linearer Absorptionskoeffizient		$319,7(5) \text{ cm}^{-1}$	$328,21(4) \text{ cm}^{-1}$
Phasenanteil		$34,2(6) \%$	$65,8(6) \%$
R_{Bragg}		3,606	2,570
Temperatur	$293(2) \text{ K}$		
Nullpunktverschiebung / 2θ	$0,0162(9)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930 \text{ \AA}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{-}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	11,77		
R_{p}	9,25		
GOF	0,99		
R_{exp}	11,84		

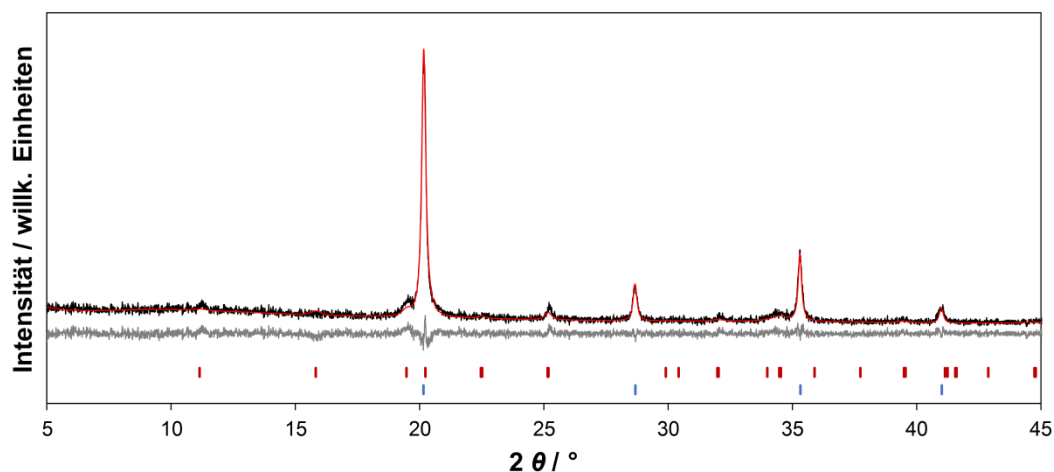


Abbildung 73: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 29: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$I \bar{4}$	$I 4/mcm$	$I m\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 514,6(3) \text{ pm}$ $c = 419,2(5) \text{ pm}$	$a = 286,316(9) \text{ pm}$
Elementarzellenvolumen		$111,0(2) \text{ \AA}^3$	$23,471(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten		4	2
Kristallitgröße		$22(2) \text{ nm}$	$27,6(4) \text{ nm}$
Linearer Absorptionskoeffizient		$318,8(5) \text{ cm}^{-1}$	$327,99(3) \text{ cm}^{-1}$
Phasenanteil		$25,6(7) \%$	$74,4(7) \%$
R_{Bragg}		4,302	1,938
Temperatur	$293(2) \text{ K}$		
Nullpunktverschiebung / 2θ	$-0,000(3)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930 \text{ \AA}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{-}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	11,98		
R_{p}	9,29		
GOF	0,98		
R_{exp}	12,17		

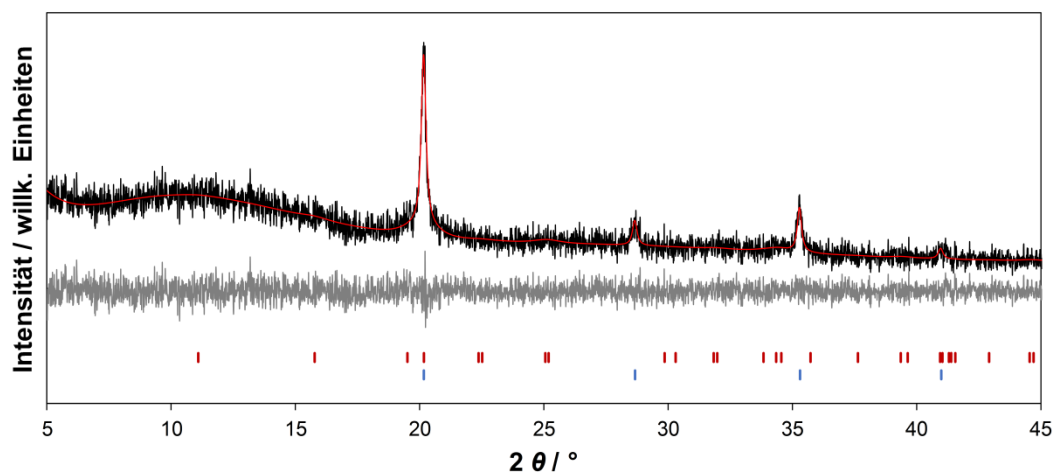


Abbildung 74: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 30: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$I\bar{4}$	$I4/mcm$	$I\bar{m}\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 516(3) \text{ pm}$ $c = 419(4) \text{ pm}$	$a = 286,16(3) \text{ pm}$
Elementarzellenvolumen		$112(2) \text{ \AA}^3$	$23,545(7) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten		4	2
Kristallitgröße		$2,6(5) \text{ nm}$	$21,2(9) \text{ nm}$
Linearer Absorptionskoeffizient		$317(4) \text{ cm}^{-1}$	$327,0(1) \text{ cm}^{-1}$
Phasenanteil		$44(2) \%$	$56(2) \%$
R_{Bragg}		1,624	1,215
Temperatur	$293(2) \text{ K}$		
Nullpunktverschiebung / 2θ	$0.015(3)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930 \text{ \AA}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{-}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	12,76		
R_{p}	9,96		
GOF	0,91		
R_{exp}	13,94		

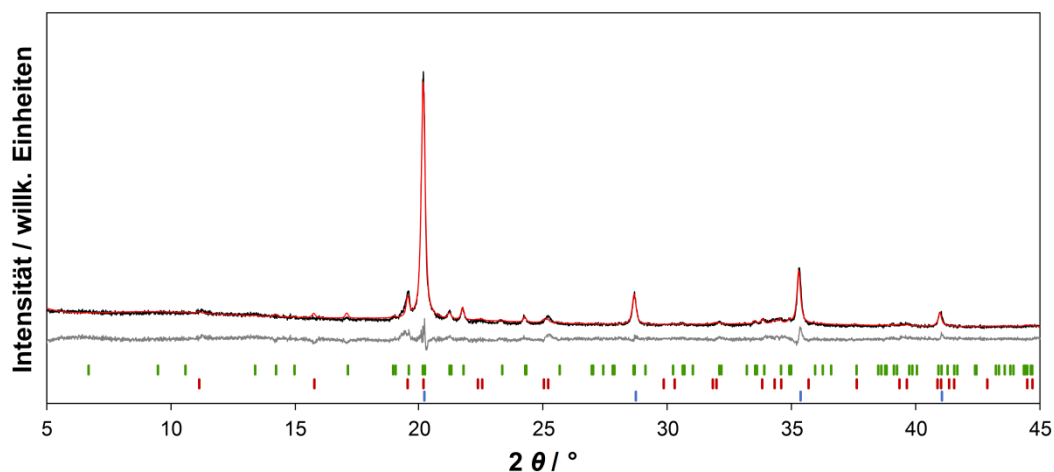


Abbildung 75: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,0}\text{Fe}_{1,0})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 31: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,0}\text{Fe}_{1,0})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$I \bar{4}$	$I 4/mcm$	$I m\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 863,0(1) \text{ pm}$ $c = 430,2(1) \text{ pm}$	$a = 518,4(2) \text{ pm}$ $c = 419,0(3) \text{ pm}$	$a = 286,832(9) \text{ pm}$
Elementarzellenvolumen	$320,4(1) \text{ \AA}^3$	$112,6(2) \text{ \AA}^3$	$23,599(3) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	8	4	2
Kristallitgröße	$60(5) \text{ nm}$	$29(2) \text{ nm}$	$29,9(4) \text{ nm}$
Linearer Absorptionskoeffizient	$288,6(1) \text{ cm}^{-1}$	$314,3(3) \text{ cm}^{-1}$	$326,22(3) \text{ cm}^{-1}$
Phasenanteil	$14,7(5)$	$12,0(5) \%$	$73,3(5) \%$
R_{Bragg}	4,531	3,999	0,760
Temperatur	$293(2) \text{ K}$		
Nullpunktverschiebung / 2θ	$0,0185(6)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930 \text{ \AA}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{-}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	7,46		
R_{p}	5,80		
GOF	1,59		
R_{exp}	4,68		

Rietveld-Anpassung der Diffraktogramme von $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{B}$ -Nanopartikeln

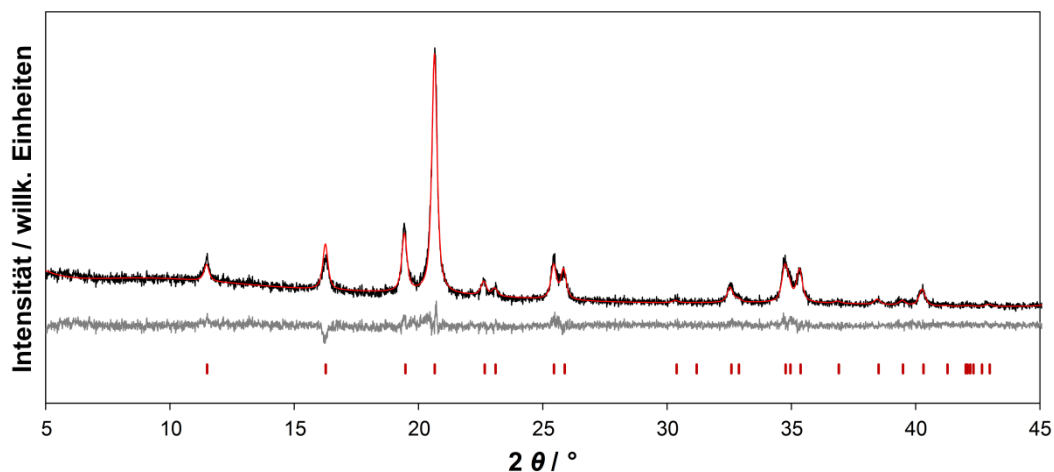


Abbildung 76: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 32: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P\ bnm$	$I\ 4/mcm$	$F\ m\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 501,76(3)\text{ pm}$ $c = 420,33(4)\text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen		$105,82(2)\text{ Å}^3$	
Formeleinheiten		4	
Kristallitgröße		$19,8(2)\text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient		$334,34(5)\text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil		100 %	
R_{Bragg}		2,306	
Temperatur		$293(2)\text{ K}$	
Nullpunktverschiebung / 2θ		$0,015(3)^\circ$	
Wellenlänge		$0,70930\text{ Å}$	
Verfeinerungsbereich / 2θ		$5\text{--}50^\circ$	
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebyshev		10	
Profilfunktion		pV-TCHZ	
R_{wp}		7,75	
R_{p}		6,05	
GOF		1,01	
R_{exp}		7,68	

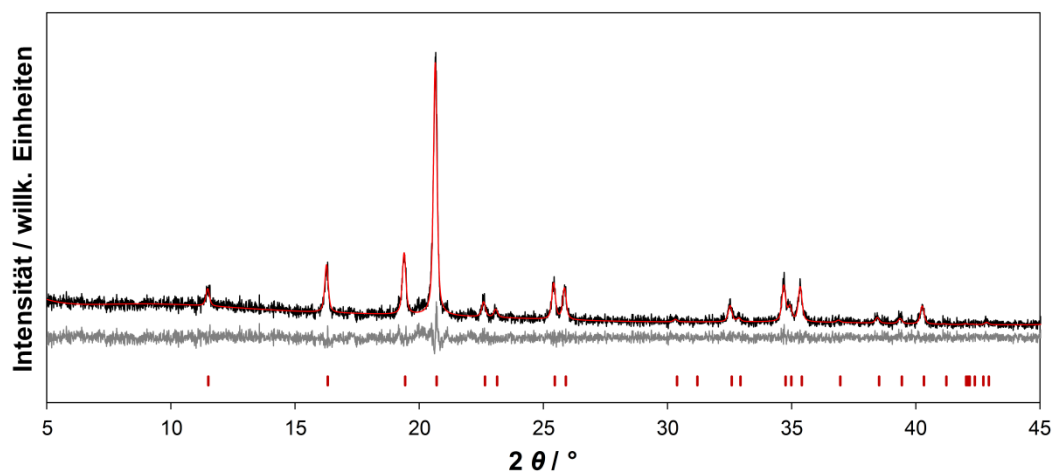


Abbildung 77: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 33: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P\ bnm$	$I\ 4/mcm$	$F\ m\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 501,06(3)\text{ pm}$ $c = 420,91(4)\text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen		$105,67(2)\text{ Å}^3$	
Formeleinheiten		4	
Kristallitgröße		$36,7(7)\text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient		$334,81(4)\text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil		100 %	
R_{Bragg}		1,968	
Temperatur	293(2) K		
Nullpunktverschiebung / 2θ	0,0000(8) °		
Wellenlänge	0,70930 Å		
Verfeinerungsbereich / 2θ	5-50 °		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	12,75		
R_{p}	9,91		
GOF	0,95		
R_{exp}	13,37		

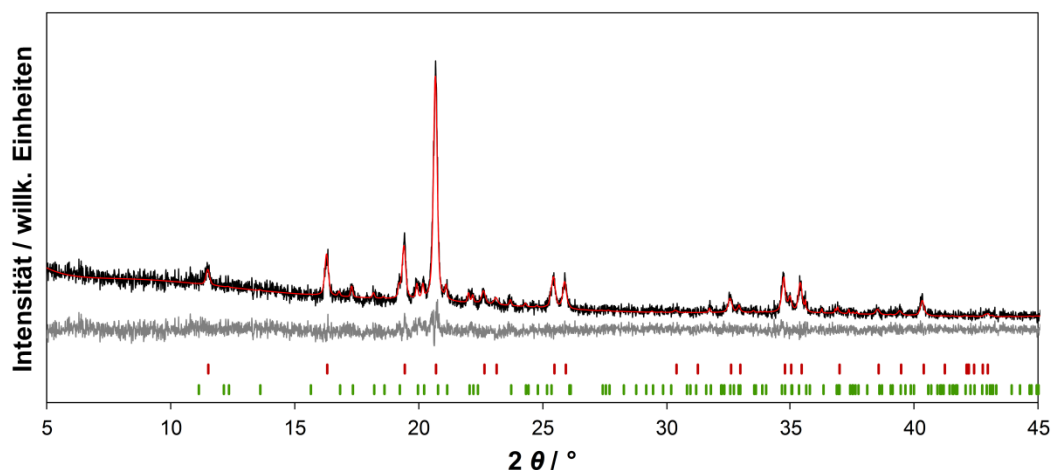


Abbildung 78: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 34: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P\ bnm$	$I\ 4/mcm$	$F\ m\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 439,48(7)\text{ pm}$ $b = 522,39(9)\text{ pm}$ $c = 661,7(2)\text{ pm}$	$a = 500,84(3)\text{ pm}$ $c = 420,91(4)\text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen	$151,91(5)\text{ \AA}^3$	$105,58(2)\text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten	4	4	
Kristallitgröße	$44(4)\text{ nm}$	$53(2)\text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient	$397,9(2)\text{ cm}^{-1}$	$335,11(5)\text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil	$20,4(6)\%$	$79,6(6)\%$	
R_{Bragg}	2,849	2,537	
Temperatur	293(2) K		
Nullpunktverschiebung / 2θ	0,0015(8)		
Wellenlänge	0,70930 Å		
Verfeinerungsbereich / 2θ	5-50 °		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	12,13		
R_{p}	9,28		
GOF	0,94		
R_{exp}	12,95		

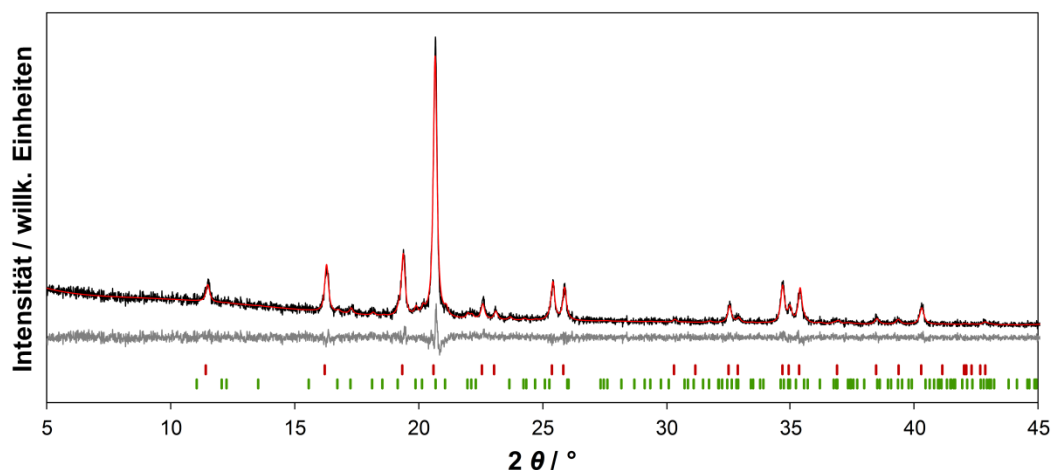


Abbildung 79: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 35: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P\ bnm$	$I\ 4/mcm$	$F\ m\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 439,0(3)\text{ pm}$ $b = 522,9(4)\text{ pm}$ $c = 662,6(5)\text{ pm}$	$a = 500,71(2)\text{ pm}$ $c = 421,34(3)\text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen	$152,1(2)\text{ Å}^3$	$105,63(1)\text{ Å}^3$	
Formeleinheiten	4	4	
Kristallitgröße	$45(6)\text{ nm}$	$38,9(5)\text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient	$397,4(5)\text{ cm}^{-1}$	$334,94(4)\text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil	$9,4(4)\%$	$90,6(4)\%$	
R_{Bragg}	2,111	1,555	
Temperatur	$293(2)\text{ K}$		
Nullpunktsverschiebung / 2θ	$0,0012(6)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930\text{ Å}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{-}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	8,83		
R_{p}	6,95		
GOF	0,95		
R_{exp}	9,25		

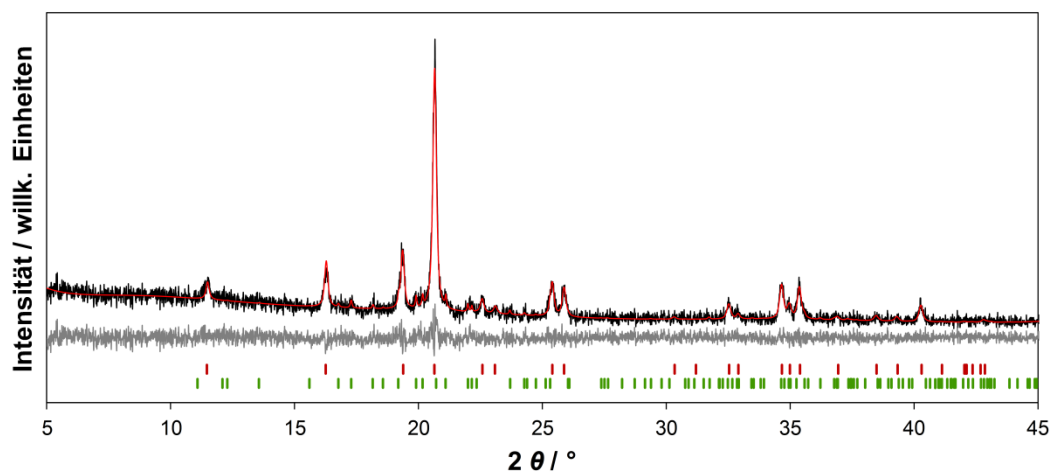


Abbildung 80: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 36: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P\ bnm$	$I\ 4/mcm$	$F\ m\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 439,2(1)\text{ pm}$ $b = 522,3(2)\text{ pm}$ $c = 662,6(3)\text{ pm}$	$a = 500,60(4)\text{ pm}$ $c = 421,56(5)\text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen	$151,75(8)\text{ Å}^3$	$105,64(2)\text{ Å}^3$	
Formeleinheiten	4	4	
Kristallitgröße	$34(4)\text{ nm}$	$28,6(6)\text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient	$398,3(3)\text{ cm}^{-1}$	$334,91(6)\text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil	$14,7(7)\%$	$85,4(7)\%$	
R_{Bragg}	2,129	1,896	
Temperatur	293(2) K		
Nullpunktverschiebung / 2θ	0,0001(9) °		
Wellenlänge	0,70930 Å		
Verfeinerungsbereich / 2θ	5-50 °		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	13,83		
R_{p}	10,63		
GOF	0,91		
R_{exp}	15,12		

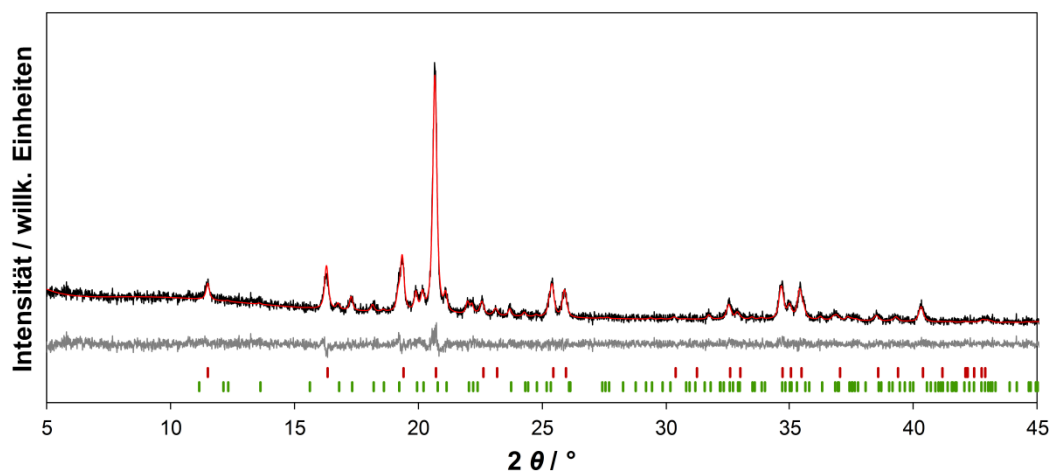


Abbildung 81: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,6})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 37: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,6})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P\ bnm$	$I\ 4/mcm$	$F\ m\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 439,19(8)\text{ pm}$ $b = 523,2(1)\text{ pm}$ $c = 661,6(2)\text{ pm}$	$a = 500,37(3)\text{ pm}$ $c = 421,92(4)\text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen	$152,03(5)\text{ \AA}^3$	$105,64(2)\text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten	4	4	
Kristallitgröße	$34(2)\text{ nm}$	$31,7(4)\text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient	$397,6(2)\text{ cm}^{-1}$	$334,93(4)\text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil	$26,0(4)\%$	$74,0(4)\%$	
R_{Bragg}	1,535	1,218	
Temperatur	$293(2)\text{ K}$		
Nullpunktverschiebung / 2θ	$-0,0013(6)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930\text{ \AA}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{--}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	7,10		
R_{p}	5,57		
GOF	0,95		
R_{exp}	7,50		

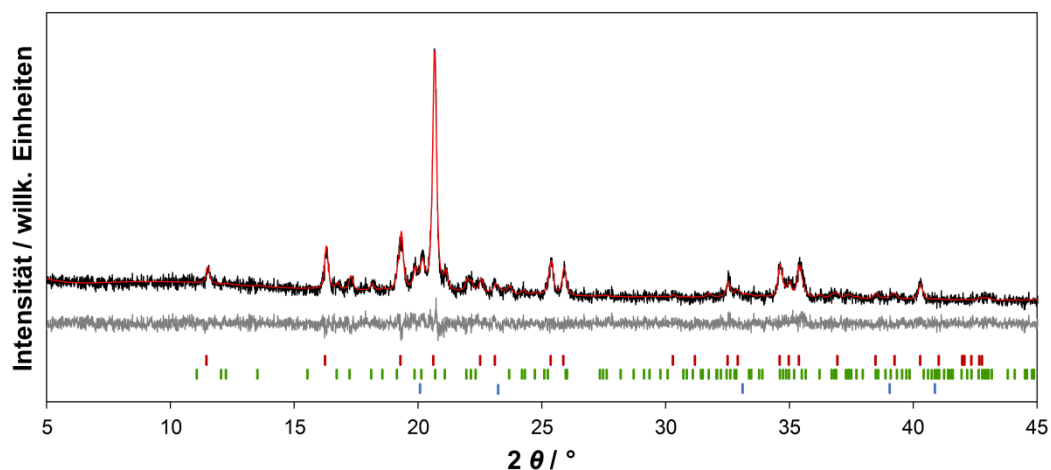


Abbildung 82: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 38: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P\ bnm$	$I\ 4/mcm$	$F\ m\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 438,3(2)\text{ pm}$ $b = 523,5(2)\text{ pm}$ $c = 661,8(8)\text{ pm}$	$a = 500,02(3)\text{ pm}$ $c = 422,21(5)\text{ pm}$	$a = 351,7(3)\text{ pm}$
Elementarzellenvolumen	$151,84(9)\text{ Å}^3$	$105,56(2)\text{ Å}^3$	$43,48(8)\text{ Å}^3$
Formeleinheiten	4	4	4
Kristallitgröße	$30(2)\text{ nm}$	$31,8(4)\text{ nm}$	$13(3)\text{ nm}$
Linearer Absorptionskoeffizient	$398,1(3)\text{ cm}^{-1}$	$335,17(6)\text{ cm}^{-1}$	$463,2(9)\text{ cm}^{-1}$
Phasenanteil	$25,9(6)\%$	$68,9(6)\%$	$5,3(4)\%$
R_{Bragg}	2,241	1,672	1,701
Temperatur	$293(2)\text{ K}$		
Nullpunktverschiebung / 2θ	$0,0002(9)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930\text{ Å}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{-}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	9,89		
R_{p}	7,74		
GOF	0,94		
R_{exp}	10,58		

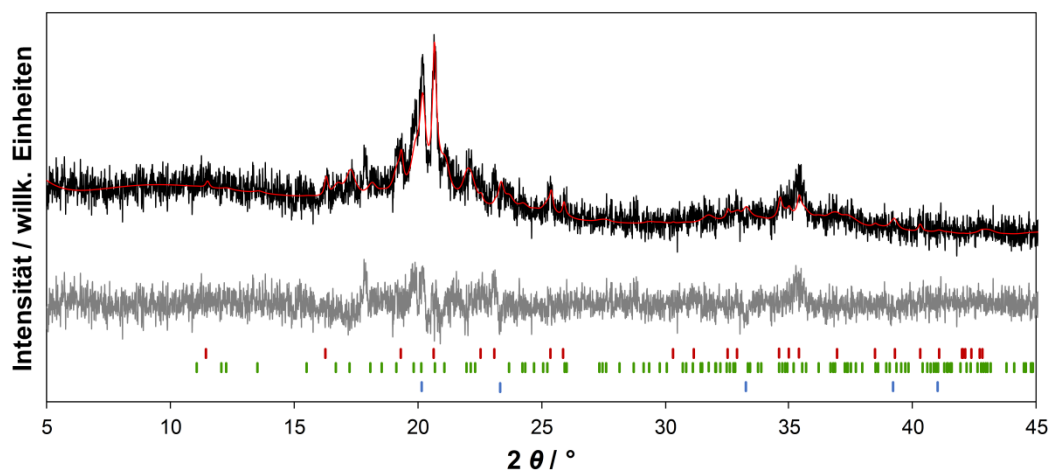


Abbildung 83: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 39: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P\ bnm$	$I\ 4/mcm$	$F\ m\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 438,8(4)\text{ pm}$ $b = 523,6(5)\text{ pm}$ $c = 661,8(5)\text{ pm}$	$a = 500,4(2)\text{ pm}$ $c = 421,9(3)\text{ pm}$	$a = 350,04(2)\text{ pm}$
Elementarzellenvolumen	$152,1(2)\text{ \AA}^3$	$105,63(8)\text{ \AA}^3$	$43,02(5)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	4	4	4
Kristallitgröße	$9,5(4)\text{ nm}$	$32(3)\text{ nm}$	$27(6)\text{ nm}$
Linearer Absorptionskoeffizient	$397,5(6)\text{ cm}^{-1}$	$335,0(3)\text{ cm}^{-1}$	$468,1(5)\text{ cm}^{-1}$
Phasenanteil	$73,9(9)\%$	$16,2(8)\%$	$9,9(5)\%$
R_{Bragg}	2,535	2,303	4,061
Temperatur	293(2) K		
Nullpunktverschiebung / 2θ	$-0,005(4)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930\text{ \AA}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{--}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	9,88		
R_{p}	7,83		
GOF	1,00		
R_{exp}	9,89		

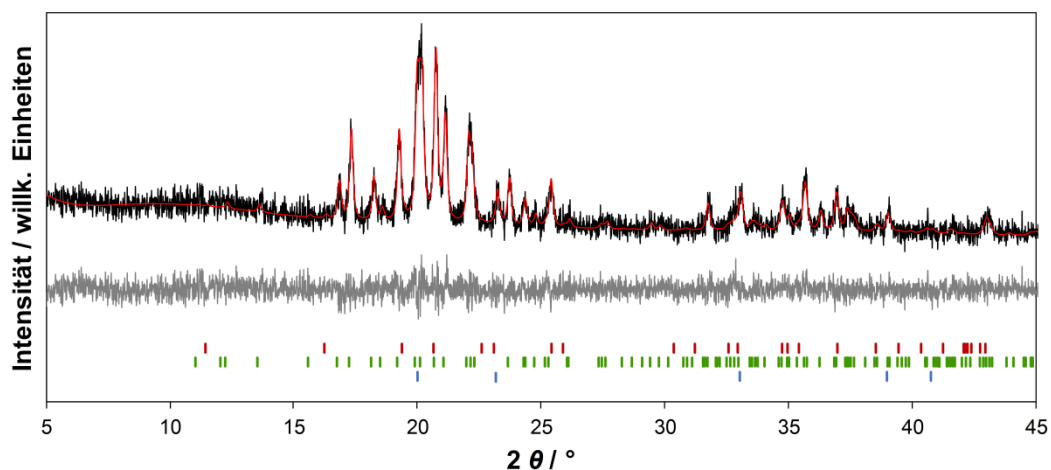


Abbildung 84: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,9})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 40: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,9})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P\ bnm$	$I\ 4/mcm$	$F\ m\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 439,19(5)\text{ pm}$ $b = 520,80(6)\text{ pm}$ $c = 661,40(7)\text{ pm}$	$a = 500,2(5)\text{ pm}$ $c = 420,3(8)\text{ pm}$	$a = 352,21(6)\text{ pm}$
Elementarzellenvolumen	$151,28(3)\text{ \AA}^3$	$105,2(3)\text{ \AA}^3$	$43,69(2)\text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	4	4	4
Kristallitgröße	$30,8(6)\text{ nm}$	$33(11)\text{ nm}$	$35(16)\text{ nm}$
Linearer Absorptionskoeffizient	$399,56(8)\text{ cm}^{-1}$	$336,5(9)\text{ cm}^{-1}$	$460,9(3)\text{ cm}^{-1}$
Phasenanteil	$87,5(8)\%$	$3,6(8)\%$	$8,8(5)\%$
R_{Bragg}	1,326	1,237	1,252
Temperatur	293(2) K		
Nullpunktverschiebung / 2θ	0,0013(1) °		
Wellenlänge	0,70930 Å		
Verfeinerungsbereich / 2θ	5-50 °		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	9,29		
R_{p}	7,39		
GOF	0,93		
R_{exp}	9,95		

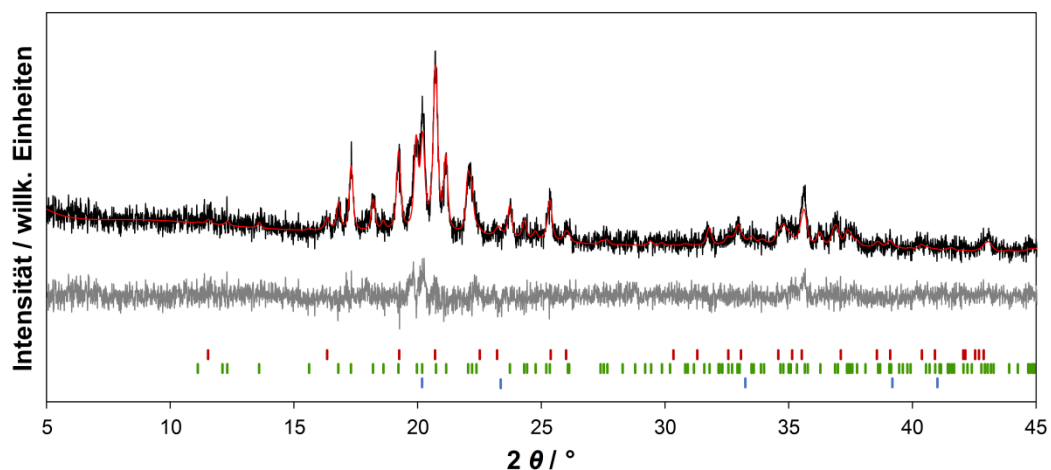


Abbildung 85: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,0}\text{Ni}_{1,0})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 41: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,0}\text{Ni}_{1,0})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P bnm$	$I 4/mcm$	$F m\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 438,24(6) \text{ pm}$ $b = 521,60(8) \text{ pm}$ $c = 661,22(1) \text{ pm}$	$a = 498,5(2) \text{ pm}$ $c = 423,8(3) \text{ pm}$	$a = 351,1(3) \text{ pm}$
Elementarzellenvolumen	$151,14(4) \text{ \AA}^3$	$105,3(1) \text{ \AA}^3$	$43,28(9) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten	4	4	4
Kristallitgröße	$30,4(9) \text{ nm}$	$26(2) \text{ nm}$	$13(3) \text{ nm}$
Linearer Absorptionskoeffizient	$399,9(1) \text{ cm}^{-1}$	$335,9(4) \text{ cm}^{-1}$	$465,4(9) \text{ cm}^{-1}$
Phasenanteil	$77,7(8) \%$	$16,1(8) \%$	$6,2(5) \%$
R_{Bragg}	2,636	1,583	3,624
Temperatur	$293(2) \text{ K}$		
Nullpunktverschiebung / 2θ	$-0,001(2)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930 \text{ \AA}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{-}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	9,95		
R_{p}	7,90		
GOF	0,95		
R_{exp}	10,43		

Rietveld-Anpassung der Diffraktogramme der verriebeenen $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Kristalle

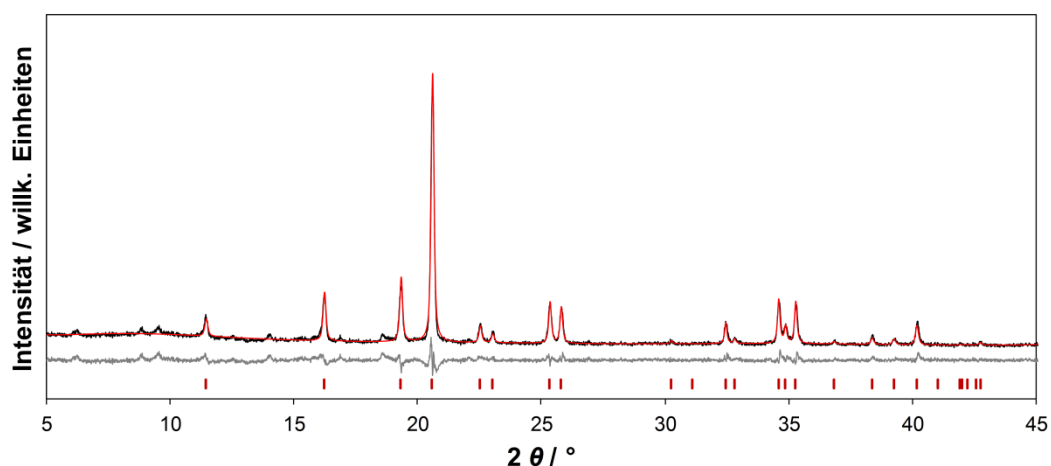


Abbildung 86: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von Co_2B (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 42: Mess- und Gitterparameter von Co_2B .

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$I \bar{4}$	$I 4/m\bar{c}m$	$I m\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 505,20(2) \text{ pm}$ $c = 424,87(2) \text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen		$108,438(7) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten		4	
Kristallitgröße		$42,1(4) \text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient		$331,42(2) \text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil		100 %	
R_{Bragg}		2,659	
Temperatur		$293(2) \text{ K}$	
Nullpunktverschiebung / 2θ		$-0,0005(4)^\circ$	
Wellenlänge		$0,70930 \text{ \AA}$	
Verfeinerungsbereich / 2θ		$5-50^\circ$	
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev		10	
Profilfunktion		pV-TCHZ	
R_{wp}		7,49	
R_{p}		5,71	
GOF		1,58	
R_{exp}		4,73	

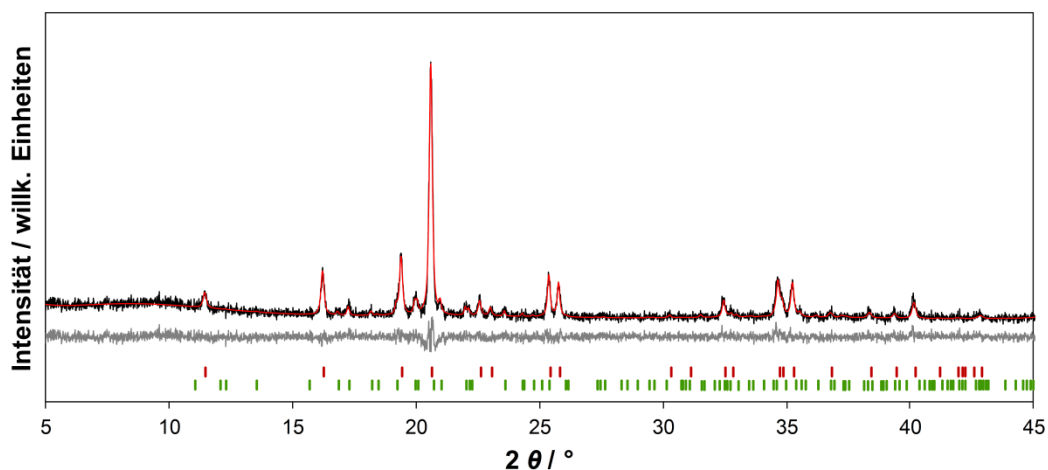


Abbildung 87: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 43: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P\ bnm$	$I\ 4/mcm$	$F\ m\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 443,0(1)\text{ pm}$ $b = 521,1(2)\text{ pm}$ $c = 662,7(2)\text{ pm}$	$a = 502,95(2)\text{ pm}$ $c = 421,13(3)\text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen	$152,96(7)\text{ Å}^3$	$106,525(9)\text{ Å}^3$	
Formeleinheiten	4	4	
Kristallitgröße	$56(5)\text{ nm}$	$37,1(6)\text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient	$346,9(2)\text{ cm}^{-1}$	$332,14(3)\text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil	$14,7(5)\%$	$85,4(5)\%$	
R_{Bragg}	2,917	2,097	
Temperatur	$293(2)\text{ K}$		
Nullpunktsverschiebung / 2θ	$0,00211(7)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930\text{ Å}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{-}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	11,07		
R_{p}	8,60		
GOF	0,98		
R_{exp}	11,34		

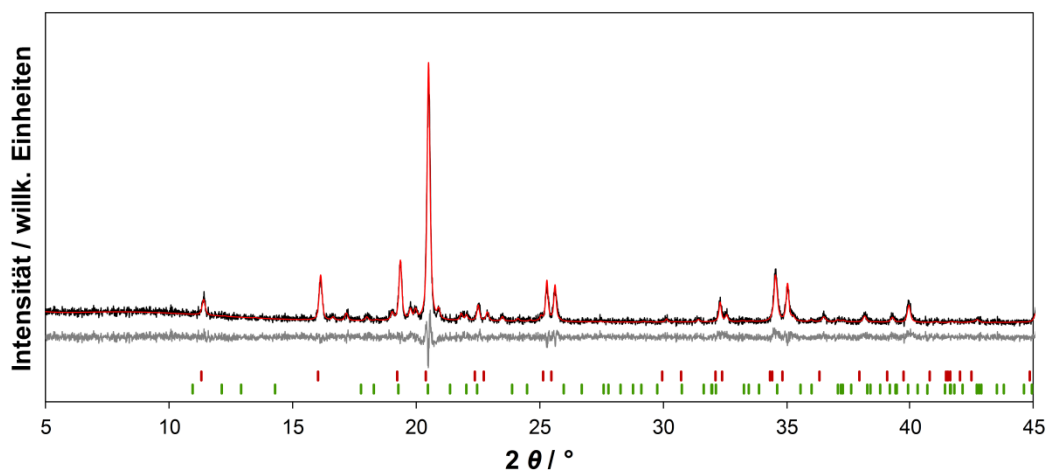


Abbildung 88: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 44: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P\ bnm$	$I\ 4/mcm$	$F\ m\bar{3}m$
Gitterparameter	$a = 446,87(3)\text{ pm}$ $b = 531,30(4)\text{ pm}$ $c = 669,79(5)\text{ pm}$	$a = 509,31(2)\text{ pm}$ $c = 424,87(2)\text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen	$159,02(2)\text{ \AA}^3$	$110,210(8)\text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten	4	4	
Kristallitgröße	$48(4)\text{ nm}$	$45,9(7)\text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient	$338,90(4)\text{ cm}^{-1}$	$326,09(3)\text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil	$15,3(5)\%$	$84,7(5)\%$	
R_{Bragg}	2,755	2,201	
Temperatur	$293(2)\text{ K}$		
Nullpunktverschiebung / 2θ	$0,033(2)^\circ$		
Wellenlänge	$0,70930\text{ \AA}$		
Verfeinerungsbereich / 2θ	$5\text{--}50^\circ$		
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10		
Profilfunktion	pV-TCHZ		
R_{wp}	10,24		
R_{p}	8,15		
GOF	0,99		
R_{exp}	10,31		

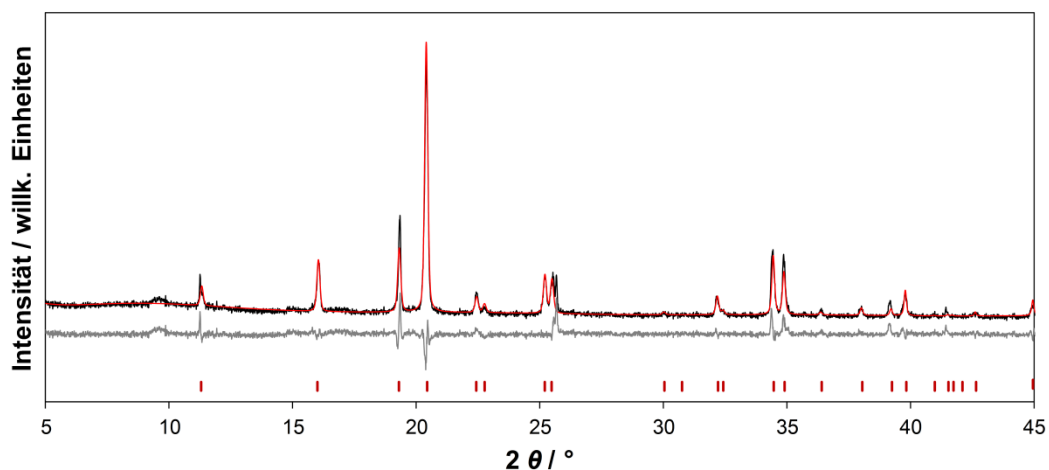


Abbildung 89: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von $(\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})_2\text{B}$ (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 45: Mess- und Gitterparameter von $(\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})_2\text{B}$.

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P\ bnm$	$I\ 4/mcm$	$F\ m\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 511,04(3)\text{ pm}$ $c = 425,11(4)\text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen		$111,02(2)\text{ Å}^3$	
Formeleinheiten		4	
Kristallitgröße		$45,6(7)\text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient		$323,70(5)\text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil		100 %	
R_{Bragg}		6,516	
Temperatur		$293(2)\text{ K}$	
Nullpunktverschiebung / 2θ		$0,00371368(2)^\circ$	
Wellenlänge		$0,70930\text{ Å}$	
Verfeinerungsbereich / 2θ		$5\text{-}50^\circ$	
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev		10	
Profilfunktion		pV-TCHZ	
R_{wp}		10,64	
R_{p}		7,52	
GOF		1,67	
R_{exp}		6,37	

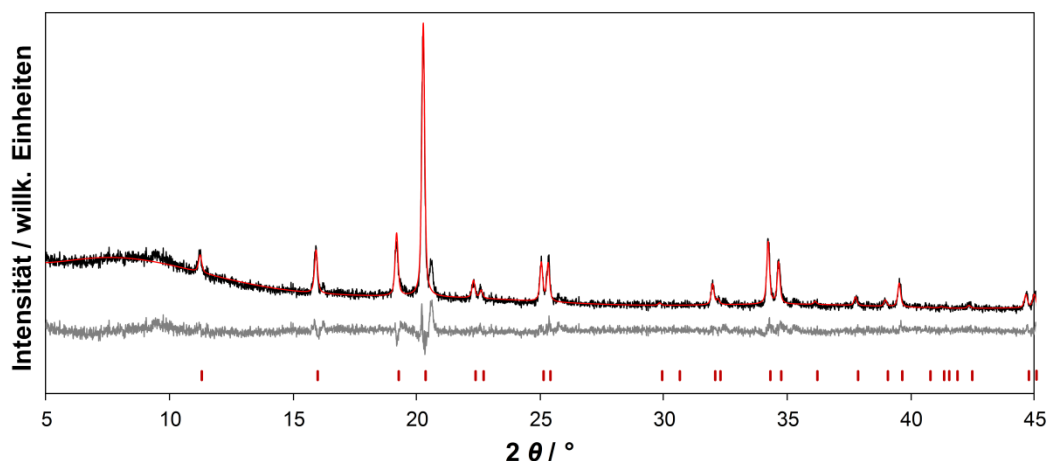


Abbildung 90: Anpassung (rot) des Diffraktogramms von Fe_2B (schwarz) durch Rietveld-Verfeinerung, darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 46: Mess- und Gitterparameter von Fe_2B .

Summenformel	M_3B	M_2B	M
Raumgruppe	$P bnm$	$I 4/mcm$	$F m\bar{3}m$
Gitterparameter		$a = 514,08(4) \text{ pm}$ $c = 427,51(4) \text{ pm}$	
Elementarzellenvolumen		$112,98(2) \text{ \AA}^3$	
Formeleinheiten		4	
Kristallitgröße		$43,8(6) \text{ nm}$	
Linearer Absorptionskoeffizient		$277,12(5) \text{ cm}^{-1}$	
Phasenanteil		100 %	
R_{Bragg}		2,183	
Temperatur		$293(2) \text{ K}$	
Nullpunktverschiebung / 2θ		$-0,026(2)^\circ$	
Wellenlänge		$0,70930 \text{ \AA}$	
Verfeinerungsbereich / 2θ		$5\text{-}50^\circ$	
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev		10	
Profilfunktion		pV-TCHZ	
R_{wp}		7,87	
R_{p}		6,00	
GOF		1,21	
R_{exp}		6,50	

Danksagung

Ich danke...

... Prof. Dr. Barbara Albert für die lehrreiche Zeit in ihren Arbeitskreis, die fachliche Unterstützung und die Möglichkeit, meine Doktorarbeit im Rahmen der Darmstädter Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaften und Energietechnik anzufertigen.

... Dr. Kathrin Hofmann und Dr. Christian Litterscheid für ihren Rat in theoretischen und praktischen Angelegenheiten.

... meinen Kooperationspartnern Maximilian Fries und Dr. Konstantin Skokov (Prof. Dr. Oliver Gutfleisch), Dr. Erwin Hildebrandt (Prof. Dr. Lambert Alff), Dr. Michael Dürrschnabel und Carolin Wittich (Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe), Jona Schuch und Dr. Bernhard Kaiser (Prof. Dr. Wolfram Jaegermann) sowie deren Gruppenleitern für die in dieser Arbeit enthaltenen Messungen.

... meinen weiteren Kooperationspartnern Christina Mokou, Elisabeth Hocke, Dr. Björn Kommoß und Prof. Dr. Alfons Drochner (Prof. Dr. Herbert Vogel), Sandra Schäfer (Prof. Dr. Wolfgang Ensinger), Ioanna Martinaiou und Ali Shahraei (Jun.-Prof. Dr. Ulrike Kramm) sowie deren Gruppenleitern für die von ihnen gestellten Herausforderungen und gemeinsame Arbeit.

... Dr. Dennis Henge für die DSC-Messungen und stellvertretend für den restlichen Arbeitskreis Albert.

... Dr. Stefan Lauterbach für die Ausbildung im Umgang mit Elektronenmikroskopen.

... den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Fachbereich, dem Institut und besonders den Werkstätten.

... Dr. Arno Knappschneider für Kaffee und Kuchen.

... Anne-Marie Zieschang; mit keinem hätte ich mein Labor lieber geteilt.

... meinen Praktikanten für ihr Engagement und den ein oder anderen neuen Blickwinkel.

... Natalie Peschek und Meike Egert für geteilte Erfahrungen und geliehene, trockene Lösungsmittel, sollten meine mal nicht gereicht haben.

... meinem Bürokollegen Matthias Spielmann und dem Arbeitskreis Kramm für die gesellige Atmosphäre und Aufnahme in ihre Kaffeeliste.

... Dr. Tanja Drobek stellvertretend für die Darmstädter Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaften und Energietechnik für die finanzielle Unterstützung, familiäre Atmosphäre, vielfältige Weiterbildungsmöglichkeiten und Verknüpfung mit Promovierenden unterschiedlicher Fachgebiete.

... dem Team der Hochschuldidaktischen Arbeitsstelle für die herzliche Unterstützung sowie Dr. Christina Birkel für ihre Offenheit und mir gegebenen Freiheiten in der Gestaltung von Lehrveranstaltungen mit ihr.

... meinen Freunden, neben bereits genannten Sebastian und Sabrina Marquardt, Sven Tengeler, Cedric Seht und Alexander Zintler für Diskussionen, Ratschläge, Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit, moralische Unterstützung und gelegentliche Ablenkungen.

... meiner Familie, die mich in meinem Streben von klein auf unterstützt hat.

... Lisa, die immer für mich da war. Für ihre Geduld mit mir in den letzten Jahren kann ich nicht genug danken.

Lebenslauf

Sebastian Peter Josef Klemenz

1988 geboren in Offenbach am Main

2007 Allgemeine Hochschulreife, Adolf-Reichwein Gymnasium Heusenstamm

10.2007 – 09.2010 Bachelorstudium Chemie, TU Darmstadt

10.2010 – 10.2012 Masterstudium Chemie, TU Darmstadt
09.2011 – 08.2012 Auslandsjahr an der *University of California Davis*
11.2011 Darmstädter Rotary-Förderpreis für Auslandsaufenthalte

11.2012 – 10.2015 Promotionsstipendium der *Darmstadt Graduate School of Excellence Energy Science and Engineering* (GS ESE)
11.2013 Athene-Preis für gute Lehre, TU Darmstadt

11.2015 – 12.2016 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Barbara Albert, TU Darmstadt

seit 01.2017 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe, Dresden

Sebastian Peter Josef Klemenz

Sebastian Peter Josef Klemenz
Hohe Straße 107
01187 Dresden

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, 01.06.2017

(Sebastian Peter Josef Klemenz)

Sebastian Peter Josef Klemenz
Hohe Straße 107
01187 Dresden

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, 01.06.2017

(Sebastian Peter Josef Klemenz)